### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07122412 A

(43) Date of publication of application: 12 . 05 . 95

(51) Int. CI

H01F 1/053

C22C 33/02

C22C 38/00

C22C 38/10

H01F 1/08

(21) Application number: 05262225

(22) Date of filing: 20 . 10 . 93

(71) Applicant:

**FUJI ELELCTROCHEM CO LTD** 

(72) Inventor:

HAYASHI TOMOYUKI KIYOMIYA TERUO MATSUI KAZUO

# (54) RARE EARTH QUENCHED MAGNET, BONDED MAGNET AND MANUFACTURE THEREOF

### (57) Abstract:

PURPOSE: To enhance the magnetic characteristics by a method wherein a rare earth quenched magnet is manufactured by adding proper quantity of C, C+T, Cu+T, C+Cu+T (T: transition metal) to a R-Fe-B base permanent magnet.

CONSTITUTION: The title rare earth quenched magnet is manufactured by rapidly quenching a mixed soluble material represented by the following formulas, i.e., RXFe<sub>100-</sub>XY\_ZBYCZ or RX(Fe<sub>1-WCoW</sub>)<sub>100-</sub>XY\_ZBYCZ or

RXFe<sub>100</sub>XY\_Z\_ABYCZTA (where R: one or exceeding two kinds of rare earth elements including y, T: one or exceeding two kinds out of Hf, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn) while  $6 \le X \le 14$ ,  $2 \le Y \le 15$ ,  $0.1 \le Z \le 5$ ,  $0.1 \le A \le 5$ . Through these procedures, C, Cu, T are added to a rare earth, Fe, boron base permagnet magnet so that the title rare earth quenched magnet, bonded magnet having high magnetic characteristics and high corrosion resistance and the manufacturing method thereof may be developed even in the composition containing less added quantity of the rare earth element.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

### (19) 日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

#### (11)特許出願公開番号

# 特開平7-122412

(43)公開日 平成7年(1995)5月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号 庁内整理番	号 FI	技術表示箇所
H01F 1/053	_		
C 2 2 C 33/02	J		•
38/00	303 D	1101B	1/ 04 H
		H01F	
	<del>ste de</del>	建铁 土壤县 铁铅	- 1/08 夏の数11 OL (全 45 頁) 最終頁に続く
	番箕	胡水 不明水 明水学	(必数11 ひと(主 47 頁) 取附員に続く
(21)出願番号	特顧平5-262225	(71)出願人	000237721
(, ,		( ) = /	富士電気化学株式会社
(22)出願日	平成5年(1993)10月20日		東京都港区新橋 5丁目36番11号
		(72)発明者	林智幸
			東京都港区新橋 5 丁目36番11号 富士電気
			化学株式会社内
		(72)発明者	清宮 無夫
		·	東京都港区新橋 5 丁目36番11号 富士電気
		_	化学株式会社内
		(72)発明者	松井一雄
			東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
			化学株式会社内
		(74)代理人	弁理士 岡田 守弘

#### (54) 【発明の名称】 希土類急冷磁石、ポンド磁石およびその製造方法

### (57)【要約】

【目的】 本発明は、R-Fe(Co)-B系にC、Cu、Tを添加した希土類急冷磁石、ポンド磁石およびその製造方法に関し、RがNd2Fe14B6化学量論組成(11.76at%Nd)よりも少ない組成領域におい

ても高磁気特性が得られ、更にアモルファス形成能が高く低速度の急冷条件でも安定した磁気特性が得られ厚みのある急冷リポン薄帯の製造を実現し、更に高特性のポンド磁石を実現することを目的とする。

【構成】 R-Fe (Co) -B系にC、C+T、Cu+T、C+Cu+Tを適量添加して急冷し、Rの添加量を $6\sim1$ 4at%と少なくした希土類急冷磁石、ポンド磁石およびその製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $RxFe_{100-x-y-z}ByCz$  (但し、Rtyを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上)からなる一般式で表され、 $6 \le X \le 14$ 、 $2 \le Y \le 15$ 、 $0.1 \le 2 \le 5$  の混合溶解物を高速急冷して作成した希土類急冷磁石。

1

【請求項2】 Rx (Fe1-▼COT) 100-x-Y-z Br Cz (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上) からなる一般式で表され、6≦X≦14、2≦Y≦15、0.1≦Z≦5、0≦W≦0.4の混合溶解物を高速急冷して作成した希土類急冷磁石。

【請求項3】  $RxFe_{100-x-y-z-A}ByCzTA$ (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上、TはHf、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mnの1種あるいは2種以上)からなる一般式で表され、 $6 \le X \le 14$ 、 $2 \le Y \le 15$ 、0.  $1 \le Z \le 5$ 、0.  $1 \le A \le 5$  の混合溶解物を高速急冷して作成した希土類急冷磁石。

【請求項5】  $RxFe_{100-x-y-2z-A}ByCuzzTA$ (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上、TはHf、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、M o、W、Mnの<math>1種あるいは2種以上)からなる一般式で表され、 $6 \le X \le 1$ 4、 $2 \le Y \le 1$ 5、0.  $1 \le ZZ$  $\le 5$ 、0.  $1 \le A \le 5$  の混合溶解物を高速急冷して作成した希土類急冷磁石。

【請求項6】Rx ( $Fe_{1-V}Co_{V}$ ) 100-x-Y-ZZ-ABY  $Cu_{ZZ}T_A$  (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上、TはHf、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mnの1種あるいは2種以上)からなる一般式で表され、 $6 \le X \le 14$ 、 $2 \le Y \le 15$ 、0、 $1 \le Z \le 5$ 、 $0 \le W \le 0$ 、4、0、 $1 \le A \le 5$ の混合溶解物を高速急冷して作成した希土類急冷磁石。

【請求項7】  $RxFe_{100-x-y-z-zz-A}$  By CzCuzzT A(但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上、TはHf、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mnの1種あるいは2種以上)からなる一般式で表され、 $6 \le X \le 14$ 、 $2 \le Y \le 15$ 、0.1  $\le Z \le 5$ 、0.1  $\le A \le 5$  の混合溶解物を高速急冷して作成した希土類急冷磁石。

【請求項8】 Rx (Fe1-▼Cow) 100-x-Y-z-zz-ABY Cz Cuzz Ta (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上、TはHf、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mnの1種あるいは2種以上)

からなる一般式で表され、 $6 \le X \le 14$ 、 $2 \le Y \le 1$ 5、0.  $1 \le Z \le 5$ 、0.  $1 \le Z Z \le 5$ 、 $0 \le W \le 0$ . 4、0.  $1 \le A \le 5$ の混合溶解物を高速急冷して作成した希土類急冷磁石。

【請求項9】高速急冷したリボン薄帯の厚みを $25\mu$ m  $\sim 80\mu$ mとした請求項1から請求項8記載の希土類急 冷磁石。

【請求項10】請求項1から請求項9によって作成した 希土類急冷磁石について、450~600°Cの第1段 目の熱処理工程(3)と、

550~900°C、かつ第1段目よりも高い温度の第2段目の熱処理工程(4)とによって熱処理を行い、希土類急冷磁石を製造する製造方法。

【請求項11】請求項1から請求項10によって作成 (製造) した希土類急冷磁石の粉体を樹脂で結合したボンド磁石。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、R-Fe(Co)-B 20 系にC、C+T、Cu+T、C+Cu+T添加した混合溶解物を急速冷却して作成した希土類急冷磁石、ボンド磁石およびその製造方法であって、希土類(R)、鉄(コバルト)、ホウ素系(B系)の永久磁石にC、Cu、Tを添加して希土類添加量の少ない組成でも高磁気特性、高耐蝕性を有する希土類急冷磁石、ボンド磁石およびその製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】R-Fe-B系の永久磁石は、粉末冶金的手法により作製する焼結法、鋳造合金を熱間加工後に熱処理して作製する鋳造法、および溶解状態から急冷して極めて微細な構造をもつように固化する急冷法がある。

【0003】これらのなかで急冷法は、溶解-高速急冷-粗粉砕-(冷間プレス)(温間プレス)-磁石という工程で行われ、他の方法に比べて工程が簡素化される利点がある。また、これら磁石粉体を樹脂で結合させるボンド磁石はステッピングモータなどのリング磁石として使用されており、近年の電気機器の発展に伴い、ボンド磁石の高特性化が望まれている。

40 [0004]

【発明が解決しようとする課題】上述した急冷法により得られる永久磁石も、基本的には $R_2$  F  $e_{14}$  B  $\ell$   $e_{14}$   $e_{15}$   $e_{14}$   $e_{15}$   $e_{15}$   $e_{14}$   $e_{15}$   $e_{15}$   $e_{14}$   $e_{15}$   $e_{1$ 

【0005】保磁力発生機構が焼結磁石や鍛造磁石とは 異なるにもかかわらず、実用化されている急冷磁石の希 土類添加量はR=13%であり、若干主相のそれよりも 50 多くなっている。Rの添加量が12%未満になると保磁

カiHcが急激に劣化する。特開昭59-64739号公報には、R=10%になるとiHcが6KOe以下になることが示されている。尚、本明細書中では、%は全て「at%(原子%)」で表記する。ここで、at%は原子数の比率を表すものである。

【0006】焼結法、鍛造法、急冷法を問わず、いずれの方法においても、従来のR-Fe-B系永久磁石合金は、希土類元素の添加量が12%未満では保磁力iHcが急激に低下するという問題があった。

【0007】R-Fe-B系ポンド磁石用粉体として実 10 用化されているものは、現在この急冷法により作成される等方性Nd-Fe-B系急冷粉体、この粉体を温間加工により塑性加工してなる異方性磁石粉体がある。なかでも等方性Nd-Fe-B系急冷粉体を用いたボンド磁石は、薄肉形状のリング磁石を加工および磁場配向無しでできることにより量産に向いており、その需要は多い。近年の電気機器の高性能化に伴いこれらボンド磁石のより高特性化が望まれ、この等方性R-Fe (Co)-B系急冷磁石の高特性化が望まれている。

【0008】また、R-Fe-B系急冷薄帯において厚 20 みのあるリボンは高速急冷する際のロール周速度を低下することで得られるが、あまり低くしすぎると磁気特性が劣化してしまうため、高特性で厚みをだすためにはせいぜい 20m/s は必要があり、その厚みも 30  $\mu$ mが限界であった。特開昭 59-64739号公報において高特性が得られているNd13.5 at %でも高特性が得られる急冷速度は 20m/s以上である。また、磁気特性が急冷速度に敏感であるため、高特性が得られる最低周速度で急冷すると量産時に磁気特性のバラツキが生じやすい。ある程度の周速度以上で急冷してその後の熱 30 処理でアモルファス相から硬質磁性相Nd2Fe14B相を微細に析出させることが量産時には必要となる。そのためリボン厚みは 20~30 $\mu$ mが限界であって、これ以上の厚いものが得られないという問題があった。

【0009】本発明は、これらの問題を解決するため、R-Fe-B系急冷磁石において、C、C+T、Cu+T、C+Cu+Tなどを適量添加して急冷磁石を作成し、RがNd2Fe14B化学量論組成(11.76at%Nd)よりも少ない組成領域においても高磁気特性が得られ、更にアモルファス形成能が高く低速度の急冷条件でも安定した磁気特性が得られ厚みのある急冷リボン 薄帯の製造を実現し、更に高特性のボンド磁石を実現することを目的としている。

[0010]

【課題を解決するための手段】図1、図11、図23、 図35を参照して課題を解決するための手段を説明す る。

【0011】図1、図11、図23、図35において、 なく、6~14at%がよい。Bの値Yは2at%未満 急冷工程2は、R-Fe (Co) -B-C、R-Fe および15at%を越えるとiHcが5kOe未満とな (Co) -B-C-T、R-Fe (Co) -B-Cu- 50 り、実用上好ましくなく、2~15at%がよい。Cの

T、R - F e (C o) - B - C - C u - T o 所定割合の 混合溶解物を厚さ 2 5  $\sim$  8 0  $\mu$  m e なる周速度で高速冷却する工程である。

【0012】熱処理(第1段)工程3は、高速冷却した 希土類急冷磁石を450~600°Cの第1段目の熱処 理を行なう工程である。熱処理(第2段)工程4は、熱 処理(第1段)工程3によって熱処理した後、更に第1 段より高く、550~900°Cの第2段目の熱処理を 行なう工程である。

【0013】樹脂混合・混練工程6は、希土類急冷磁石の粉体に樹脂を混合・混練する工程である。樹脂硬化工程9は、樹脂を混合・混練した混練物を成形したものを硬化させて、ポンド磁石を生成する工程である。

[0014]

【作用】本発明は、図1、図11、図23、図35に示すように、 $R_XFe_{100-x-y-z}B_YC_z$  (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上)からなる一般式で表され、 $6 \le X \le 14$ 、 $2 \le Y \le 15$ 、0.  $1 \le Z \le 5$  の混合溶解物を急冷工程2によって高速急冷し、希土類急冷磁石を作成するようにしている。

【0015】また、 $RxFe_{100-x-Y-2-A}BrCzTA$ (但し、Rkyを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上、Tklf、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mnの1種あるいは<math>2種以上)からなる一般式で表され、 $6 \le X \le 14$ 、 $2 \le Y \le 15$ 、0.  $1 \le Z \le 5$ 、0.  $1 \le T \le 5$ の混合溶解物を急冷工程2によって高速急冷し、希土類急冷磁石を作成するようにしている

【 $0\ 0\ 1\ 6$ 】また、 $RxFe_{100-x-Y-zz-A}$  By  $CuzzT_A$  (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2 種以上、TはHf、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mnの1種あるいは2種以上)からなる一般式で表され、 $6 \le X \le 1\ 4$ 、 $2 \le Y \le 1\ 5$ 、0.  $1 \le Z$   $Z \le 5$ 、0.  $1 \le A \le 5$  の混合溶解物を急冷工程2 によって高速急冷し、希土類急冷磁石を作成するようにしている。

【 $0\ 0\ 1\ 7$ 】また、 $RxFe_{100}-x-y-z-zz-a$  By  $CzCu_{zzTA}$ (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上、TはHf、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn o 1 種あるいは2 種以上)からなる一般式で表され、 $6 \le X \le 1\ 4$ 、 $2 \le Y \le 1\ 5$ 、0.  $1 \le Z \le 5$ 、0.  $1 \le Z \le 5$ 0 混合溶解物を急冷工程2 によって高速急冷し、希土類急冷磁石を作成するようにしている。

【0018】ここで、Rの値Xは6at%未満ではiH cが5kOe未満となって実用上好ましくなく、14at t%を越えるとC添加による保磁力増加の効果が見られなく、 $6\sim14at$ %がよい。Bの値Yは2at%未満 および15at%を越えるとiHcが5kOe未満となり、B

20

5

値2は0.1at%未満でその効果が見られず、5at %を越えるとiHcが5kOe未満となり実用上好まし くなく、0.1~5at%がよい。Cuの値22は0. 1 a t %未満でその効果が見られず、5 a t %を越える とiHcが5kOe未満となり実用上好ましくなく、 0. 1~5 a t %がよい。また、Tの値Aは 0. 1 a t %未満ではその効果が見られず、5at%を越えるとi Hcが5k〇e未満となり実用上好ましくなく、0.1 ~5 a t %がよい。

[0019] また、Rx (Fei-#Co#) 100-x-Y-zBY Cz (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるい は2種以上)からなる一般式で表され、6≦X≦14、 2≦Y≦15、0.1≦Z≦5、0≦W≦0.4の混合 溶解物を急冷工程2によって高速急冷し、希土類急冷磁 石を作成するようにしている。

[0020] st. Rx (Fe1-#Co#) 100-x-y-z-AB YCzTA(但し、RはYを包含する希土類元素の1種あ るいは2種以上、TはHf、Ti、Zr、V、Nb、T a、Cr、Mo、W、Mnの1種あるいは2種以上)か らなる一般式で表され、 $6 \le X \le 14$ 、 $2 \le Y \le 15$ 、 0. 1≦Z≦5、0≦W≦0. 4、0. 1≦A≦5の混 合溶解物を急冷工程2によって高速急冷し、希土類急冷 磁石を作成するようにしている。

【0021】また、Rx (Fei-#Co#) 100-x-Y-ZZ-A BrCuzzTx(但し、RはYを包含する希土類元素の1 種あるいは2種以上、TはHf、Ti、Zr、V、N b、Ta、Cr、Mo、W、Mnの1種あるいは2種以 上) からなる一般式で表され、 $6 \le X \le 14$ 、 $2 \le Y \le$  $15, 0. 1 \le ZZ \le 5, 0 \le W \le 0. 4, 0. 1 \le A$ ≤5の混合溶解物を急冷工程2によって高速急冷し、希 土類急冷磁石を作成するようにしている。

[0022] また、Rx (Fe<sub>1</sub>-∎Co<sub>1</sub>)

100-x-Y-z-zz-ABY Cz C uzz TA (但し、RはYを包含 する希土類元素の1種あるいは2種以上、TはHf、T i, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, MnO1 種あるいは2種以上)からなる一般式で表され、6≦X  $\leq 14$ ,  $2 \leq Y \leq 15$ , 0.  $1 \leq Z \leq 5$ , 0.  $1 \leq Z Z$ ≦5、0≦W≦0. 4、0. 1≦A≦5の混合溶解物を 急冷工程2によって高速急冷し、希土類急冷磁石を作成 するようにしている。

【0023】ここで、更に、FeをCoで置換すること でキュリー温度が改良されて温度特性が向上する。置換 量Wは、0.4まで置換することができる。0.4を越 えても磁気特性は十分得られるがコスト高を招いてしま う。

【0024】また、急冷工程2によって、リポン形態の 厚みを25~80μmとなる周速度で、混合溶解物を流 し込みながら急速冷却するようにしている。ここで、2 5~80μmと厚くしても本願組成物の場合には十分な 磁気特性が得られ、しかも厚みのあるリボン薄帯を粉砕 50 性、特に(BH)maxをより向上させることができ

して得られる粉体をボンド磁石に形成したときに充填性 に優れ高特性のポンド磁石ができると共に圧縮形成時に 粉体の剛性が強く破断が少なくて腐食を少なくでき、し かも組成中に酸化し易いR量が少ないことと相まって耐 触性に優れる。

【0025】また、熱処理(第1段)工程3によって、 作成した希土類急冷磁石について450~600°Cの 第1段目の熱処理を行い、熱処理工程(第2段)工程4 によって、続いて550~900°Cかつ第1段目より も高い温度の第2段目の熱処理を行い、更に特性の良好 な希土類急冷磁石を製造するようにしている。

【0026】また、高速急冷した後、第1段目の熱処理 と第2段目の熱処理および粉砕し、生成した希土類急冷 磁石の粉体を樹脂で結合してボンド磁石を作成するよう にしている。

【0027】従って、R-Fe-B系急冷磁石におい て、C、C+T、Cu+T、C+Cu+Tなどを適量添 加して希土類急冷磁石を作成し、RがNdzFei4B化 学量論組成(11.76%Nd)よりも少ない6~11 a t %の組成領域においても高磁気特性が得られ、化学 量論組成(11.76%Nd)よりも多い12~14a t%の組成領域においてもiHcをより増大させ、更に アモルファス形成能が高く低速度の急冷条件でも安定し た磁気特性が得られ厚みのある急冷リボン薄帯の希土類 急冷磁石の製造を可能にすると共に、更に樹脂を混練し て硬化し、高特性かつ高耐蝕性のポンド磁石を製造する ことが可能となる。

[0028]

【実施例】(1) 図1から図10を用い、R-Fe (Co) -B系にCを適量添加した場合の概念および実 験例について順次詳細に説明する。

【0029】(1-1) 概念の説明:溶融合金を直接 急冷凝固すると、急冷後の組織は、合金組成や急冷条件 により異なるが、一般的にアモルファスあるいは微結晶 またはその混合組織となる。これを熱処理することによ り、その微結晶またはアモルファスと微結晶からなる組 織およびサイズを更にコントロールでき、0.01~1 μm程度のR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B微細粒子をアモルファス相が取 り囲んだ組織となる。急冷法で得られるR-Fe(C o) - B系材料について種々の添加元素の影響を検討し た結果、希土類元素 (R) の添加量が少ない12 a t % 未満の組成領域であっても、特にCを添加した場合、等 方性の高保磁力、高エネルギー積を示す永久磁石が製造 できることを本発明者は見いだした。

【0030】また、本発明の組成で急冷凝固させた材料 について、不活性雰囲気あるいは真空中において、第1 段目の熱処理によりRzFeiaB結晶の核を形成し、第 2段目の熱処理により形成した核を最適粒径に制御する ことにより、第2段目のみの1段熱処理よりも磁気特

た。ここで、第2段目の熱処理のみでもほぼ十分な磁気 特性を得ることもできる。この熱処理は、高速急冷後に 得られたリポン薄帯に施した後に粉砕して粉体を生成し てもよいし、逆にリポン薄帯を粉砕した後に熱処理を施 してもよい。

【0031】また、本発明の組成では急冷速度にあまり 影響されずに高磁気特性を得ることができるリボン薄帯 の厚みが  $10\sim80~\mu$ mであった。また、 $25\sim80~\mu$ mと厚いリボン薄帯を所望形状に粉砕して得られた粉体 は流動性に優れ、これを用いてボンド磁石を作成する と、従来の  $25~\mu$ m程度の厚みリボン薄帯を粉砕して作成した粉体から作成する場合に比し、粉体充填性が高く高特性のボンド磁石を得ることができた。更に、この本発明の粉体は剛体であり、ボンド磁石作成時に生じる圧縮時の粉体の破断が少ないこと、および腐食の原因である酸化され易いR量が少ないことの両者により耐蝕性の優れたボンド磁石を作成することができる。

 【0032】 (1-2)
 図1から図10を用い、R-Fe (Co) -B系にCを添加した場合の実験例の詳細説明:図1は、本発明の1実施例構成図(R-Fe (C 20 o) -B-C)を示す。

【0033】図1において、S1は、秤量を行なう。これは、右側に記載した下記のようにR、B、C、Fe (Co) の秤量を行う。

- · 6 a t % ≤ R ≤ 1 4 a t %
- · 2 a t % ≤ B ≤ 1 5 a t %
- · 0. 1 a t % ≤ C ≤ 5 a t %
- ・残部Fe(あるいはFeとCoの混合で0≦Co/ (Fe+Co)≦0.4)

S2は、溶解を行なう。これは、S1で秤量した各材料 30 を加熱して溶解する(溶解工程1によって行なう)。

【0034】 S3は、S2 で溶解した溶解物を急冷凝固させる。これは、例えば $2\sim25$  m/秒の周速度で回転させたロール表面に内径0.6 mmの石英ノズルを通してアルゴンガス圧1 Kg/c m² で溶解物を射出して高速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる厚さが $25\sim80$   $\mu$  mのリボン薄帯を生成する(急冷工程2 によって行なう)。

【0035】 S4は、熱処理(第1段)を行なう。これは、右側に記載したように、 $450\sim600^\circ$  Cの範囲で例えば30分間の熱処理を施し、磁気特性を向上させる(熱処理(第1段)工程3によって行なう)。この第1段の熱処理は、既述したように $R_2$   $Fe_{14}$  B 結晶の核を形成させるものである。

【0036】 S5は、熱処理(第2段)を行なう。これは、右側に記載したように、 $550\sim900$ ° Cの範囲かつ第1段の熱処理よりも高い温度で例えば30分間の熱処理を施し、更に磁気特性を向上させる(熱処理(第2段)工程4によって行なう)。この第2段の熱処理は、既述したように $R_1$ F $e_{14}$ B結晶の核を成長させて

最適粒径に制御するものである。

【0037】S6は、粉砕する。これは、S4、S5で 熱処理を施した後に所定の粒径の粉体となるように粉砕 する(粉砕工程5によって行なう)。ここでは、S4、 S5の熱処理を施してからS6の粉砕したが、粉砕して からS4、S5の熱処理を施してもよい。

【0038】S7は、急冷磁石が生成される。これは、S1からS6によって、粉体の急冷磁石が生成されたものである。S8は、樹脂の混合・混練を行なう。これ は、S7の粉体の急冷磁石に樹脂(例えばエポキシ樹脂)を混合してよく混練する(樹脂混合・混練工程6によって行なう)。

【0039】S9は、解砕を行なう。これは、S8で樹脂を混合・混練して溶剤を蒸発させた材料を解砕して所定の粒径の粉体にする(解砕工程7によって行なう)。S10は、成形する。これは、S9で解砕した粉体を金型に充填して圧力をかけて所望のボンド磁石の形状に成形する(成形工程8によって行なう)。

【0040】S11は、樹脂硬化する。これは、S10で成形した所望のボンド磁石の形状のものを例えば加熱して樹脂を硬化させる(樹脂硬化工程9によって行なう)。S12は、ボンド磁石ができあがる。

【0041】以上のように、R-Fe(Co)-B系に Cを混合した混合物を溶解、急冷、熱処理(第1段)、 熱処理(第2段)、粉砕して急冷磁石を作成する。この 作成した急冷磁石の粉体に樹脂を混合・混練、解砕、成 形、樹脂硬化して所望の形状のポンド磁石を製造する。 これらにより、R量が14at%以下のC添加無しに比 し、本発明はC添加してR量が12at%未満でも高い 磁気特性を得ることを可能とし、R量が12~14at %においても i H c をより増大させ、しかも従来不可能 とされていた急速冷却しても良好な磁気特性を持つ25 ~80 µmの厚いリボン薄帯の製造が可能となり、更 に、熱処理(第1段)、熱処理(第2段) (あるいは熱 処理(第2段)のみでもよい)を行って磁気特性を改善 し、極めて磁気特性の良好な希土類急冷磁石を製造でき る。そして、この希土類急冷磁石の粉体に樹脂を混合し て成形して作成したボンド磁石は、磁気特性が良好であ ると共に、R量が少なくて酸化し難いと共に厚いリボン 薄帯を粉砕して粉体を成形しているために成形時に破断 面が現れる割合が少なくて耐蝕性に優れたポンド磁石を 製造できた。以下図2から図10の実験例を用いて具体 的に順次説明する。

【0042】図2は、本発明の実験例(Nd)を示す。これは、Ndの添加量を変化させたNdxFes2-xB6Cz(5≦X≦15)なる組成の混合物をアーク溶解し、このアーク溶解した溶融物を25m/sで回転するロール表面に内径0.6mmの石英ノズルを通してアルゴンガス圧1kg/cm²で射出して高速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる薄帯を得た。この薄帯を

真空中700°C、30分間の熱処理を施した。この熱 処理を施した後に、磁気特性としてここでは、保磁力i Hc (kOe)、最大エネルギー積 (BH) max (M GOe)を測定した。比較例は、Cを添加しない組成N dxFe94-xB6 (5≦X≦15) について、同一の処理 を行い、測定した磁気特性を示す。ここで、磁気特性は 全て磁石粉体をカプセルに充填してVSMで測定した。

【0043】図2から、Cの添加により、Nd添加量の 少ない12at%未満の組成でも、5kOe以上の保磁 カiHcが得られ、最大エネルギー積(BH) maxも C添加なしに比して増加していることが判明する。Nd 添加量の多い12~14at%の組成でも、保磁力iH cが向上していることが判明し、14at%を越えた組 成ではC添加による保磁力iHcの増加が見られなくな ることが判明した。一方、Nd添加量が6at%未満で は保磁力iHcが5kOe未満と小さくなり、実用上使 用に耐えないことが判明した。

【0044】以上の実験事実からNd添加量は、6~1 4 a t %が適当と判明した。図3は、本発明の実験例 (B) を示す。これは、Bの添加量を変化させたNd10 Fess-y By Cz (1≦Y≦16) なる組成の混合物を図 2と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示す

【0045】図3から、Cの添加により、Bの添加量が 2~15 a t %の範囲で、保磁力 i H c 、最大エネルギ 一積(BH)maxが、比較例のC添加無しに比し、大 幅に増加していることが判明した。また、Cの変わりに Bのみでは、比較例から判明するように大幅な保磁力 i Hc、最大エネルギー積(BH) maxの向上は得られ ないことも判明した。

【0046】以上の実験事実からB添加量は、2~15 a t %が適当と判明した。図4は、本発明の実験例 (C) を示す。これは、Cの添加量を変化させたNd10 Fe84-zB6Cz (0.05≦Z≦6) なる組成の混合物 を図2と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示 する。

【0047】図4から、Cの添加量0.1at%未満で は保磁力 i H c が 5 k O e 以下未満と小さく、0.1 a t%以上でその効果が現れ、保磁力iHc、最大エネル ギー積 (BH) maxがともに増加することが判明し た。そして、5 a t %を越えると保磁力 i H c が急激に 低下し、5kOe未満となってしまうことが判明した。 【0048】以上の実験事実からC添加量は、0.1~ 5 a t %が適当と判明した。図5は、本発明の実験例 (Co) を示す。これは、Coの置換量を変化させたN d10 (Fe1-TCo+) 82 B6 C2 (0≤W≤0. 5) なる 組成の混合物を図2と同様の手順で作成し、測定した磁 気特性を図示する。

【0049】図5から、Cの添加により、Coの置換量

大エネルギー積 (BH) maxが得られ、FeをCoで 置換できると判明した。Coの置換量WがO. 4を越え ても保磁力 i H c は実用上十分な値が得られるがコスト

高を招く。このCo添加してFeと置換することによ り、図示しないがキュリー温度が改善され温度特性が向 上する。

10

【0050】以上の実験事実からCo置換量Wは0~ 0. 4が適当と判明した。図6は、本発明の実験例(熱 処理) を示す。これは、Nd10Fe82B6C2なる組成の 混合物をアーク溶解した溶融物を25m/sで回転する ロール表面に内径0.6mmの石英ノズルを通してアル ゴンガス圧1kg/cm²で射出して高速冷却し、アモ ルファスあるいは微結晶質からなる薄帯を得る。その 後、第1段目の熱処理を施し、次に第2段目の熱処理を 施した場合の磁気特性である。ここで、熱処理は両者と もに記載した温度で加熱して30分間保持した。比較例 1は本発明の温度範囲外の磁気特性を示し、比較例2は C添加なしのNd10Fe84B6組成の磁気特性を示す。

【0051】図6の(a)から、Cの添加により、第1 段目および第2段目の2段の熱処理を施した方が、比較 例1の①の2段目の熱処理のみの1段熱処理を施したも のより、最大エネルギー積(BH) maxが増大してい」 ることが判明する。この際、比較例2を参照して判明す るように、第1段目の熱処理温度が450°Cより低 温、および600°Cより高温となると、最大エネルギ 一積(BH)maxの値が小さくなり、その熱処理効果 が減少する。第2段目の熱処理温度が550°Cより低 温、および900°Cより高温となると、最大エネルギ 一積(BH) maxの値が小さくなり、その熱処理効果 30 が減少する。更に、C添加無しの比較例2より、C添加 なしの場合には最大エネルギー積 (BH) maxの本発 明のような大きな値が得られないことが判明した。ま た、比較例1の①から、第2段目の熱処理のみでも比較 例2のC添加なしに比較し十分高い最大エネルギー積 (BH) maxの値を得られることも判明した。

【0052】以上の実験事実からC添加し、第1段目の 熱処理温度は450~600°C、第2段目の熱処理温 度は550~900°Cかつ第1段目の温度よりも高い ことが適当と判明した。また、第2段目の熱処理のみを 施しても十分高い最大エネルギー積(BH)maxの値 が得られることも判明した。

【0053】図6の(b)は、図6の(a)の第1段目 および第2段目の熱処理の加熱曲線例を示す。加熱は、 15°C/分位の割合で図6の(a)の第1段目に記載 した温度まで加熱して30分間保持する。次に、15° C/分位の割合で図6の(a)の第2段目に記載した温 度まで加熱して30分間保持する。そして、15°C/ 分位の割合で室温まで冷却する。尚、図6の(a)の第 2段目に記載した温度に加熱するのに、第1段目の加熱 Wが0~0.4において実用上十分な保磁力iHc、最 50 に続けて行なう必要はなく、一旦室温に冷却した後、再

度、第2段目に記載した温度に加熱してもよい。

【0054】図7は、本発明の実験例(組成)を示す。これは、Ndを希土類元素の1種あるいは2種以上に置換した組成物についても図6と同様の熱処理、ここでは、第1段目の熱処理、500°C、30分間、第2段目の熱処理、700°C、30分間で行ったものの、磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)である。比較例はC添加なしの場合の磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)を示す(尚、熱処理は本発明と同様にして行った)。

【0055】図7から、Cの添加により、Nd以外の希土類元素でNdを置換しても、矢印で示した従来のC添加なしの比較例と比較し、保磁力iHcおよび最大エネルギー積(BH)maxが増大していることが判明する。ここで、希土類元素として実験したものは、図7に示すように、Pr、Nd+Pr、Nd+Ce、Nd+Pr+Y、Nd+Dy、Nd+Gd、Nd+Tb、Nd+Dy+Yである。

【0056】以上の実験事実から種々の希土類元素でNdを置換しても、C添加により、添加無しに比較し、保20磁力iHc、最大エネルギー積(BH)maxが向上し、効果があることが判明した。

【0057】図8は、本発明の実験例(リボン厚み)を示す。これは、Nd10Fe82B6C2の組成の組成物の溶解物をロール周速度を1~50m/sの範囲で変化させてリボン薄帯の急冷磁石を作成してリンボ厚みを測定する。そして、第1段目500°C、30分間、および第2段目700°C、30分間の2段熱処理を施してそのときの磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)を測定したものである。比較例1は、C無30しのNd10Fe84B6組成のものであり、700°C、30分間の1段熱処理を施した。参考例は、C無しのNd10Fe84B6組成のものであり、700°C、30分間の1段熱処理を施した。参考例は、C無しのNd10Fe84B6組成であるNd13.5Fe810.5B6のものであり、700°C、30分間の1段熱処理を施した。

【0058】図8から、Cの添加により、80 $\mu$ mの厚みで実用上十分な磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)が得られることが判明した。80 $\mu$ mの厚みを越えると、保磁力iHcが5kOeを下回り、急激に劣化して実用上好ましくない。また、Cなしの参考例から判明するように、実用化されている従来の標準的な組成では25 $\mu$ mの厚みを越えると、当該25 $\mu$ mの厚みの磁気特性(最大エネルギー積(BH)max)に比べて急激に減少し、30%以上の劣化が生じてしまう。これに対して本発明の組成では、80 $\mu$ mの厚みでも20%以内の減少に納まり、厚いリボンでも十分実用となる磁気特性が安定して得られることが判明した。

【0059】以上の実験事実からC添加し、リボン厚さ が25~80μmとなる周速度で冷却することが適当と 50 I2判明した。但し、 $2.5~\mu$  m未満においても実用上十分な 磁気特性は得られる。

【0060】図9は、本発明の実験例(ボンド磁石)を示す。これは、図8の本発明で得られたリボン薄帯を53~500μm程度の粒径に粉砕し、この粉体に溶剤希釈型エポキシ樹脂ワニス(固形分で50%溶液)を4重量%添加し、窒素雰囲気中で溶剤を飛散させながら混合した。この混合物を解砕・篩別して500μm以下のペレットとした。このペレットを金型に充填して成形圧力6t/cm²で成形した。成形体の形状は、外径10mm、高さ5mmの円柱体とした。この成形体を150°C、1時間加熱してエポキシ樹脂を硬化させてボンド磁石を作製した。このボンド磁石の磁石粉の充填度および磁気特性を、リボン薄帯の厚み、周速度に対応づけて図示のように得られた。ここで、充填度は、磁石粉が100%充填された場合のボンド磁石の理論密度に対する作製されたボンド磁石の密度の割合を百分率で示す。

【0061】図9から、リボン薄帯の厚みが増すに従って充填度が向上すると共に、磁気特性(最大エネルギー積(BH)max)も向上していることが判明する。リボン薄帯の厚みが80 $\mu$ mを越えると、密度は上昇するが、粉体の磁気特性の劣化のためにボンド磁石の磁気特性も劣化することが判明する。従来のC添加なしのNd 13.5 Fe 80.5 B6組成の参考例やNd10 Fe 84 B6組成の比較例の場合には、 $25\mu$ mの厚みを境に、厚みが増すと磁気特性(最大エネルギー積(BH)max)が急激に劣化してしまい、リボン薄帯の厚みを増してボンド磁石の作製時の充填度の向上のメリットを生かすことができないことが判明した。。

0 【0062】以上の実験事実からC添加し、リボン厚さが25~80 $\mu$ mとなる周速度で冷却することが適当と判明した。但し、25 $\mu$ m未満でも実用上十分な磁気特性は得られる。

【0063】図10は、本発明の実験例(高温、高湿試験)を示す。これは、Nd10Fe & 2B & C2の組成の溶解物を急冷しリポン厚み50、25μmとし、1段目500°C、30分間、2段目700°C、30分間の2段熱処理を施し、これからボンド磁石を作製する。そして、80°C、95%RHの高温・高湿環境下で、120、240、480時間放置し、錆の発生の様子を目視で観察した結果である。参考例は、従来のCなしのNd13.5Fe & 80.5B & の組成のものである。。

【0064】図10から、本発明のボンド磁石は従来の参考例よりも点錆有りが発生するのが遅く、耐蝕性に優れていることが判明した。これは、リボン薄帯の厚みが厚いので、粉体が剛体となり、ボンド磁石の成形時に割れて新たな面が露出して酸化される割合が少ないこと、および酸化し易いR添加量が少ないことにより、耐蝕性が優れたものである。

50 【0065】(2) 図11から図22を用い、R-F

13

e (Co) - B系にC+Tを適量添加した場合の概念および実験例について順次詳細に説明する。ここで、T (遷移金属元素) はH f、T i、Z r、V、N b、T a、C r、M o、W、M n O 1種あるいは2種以上を表す。

【0066】(2-1) 概念の説明:溶融合金を直接 急冷凝固すると、急冷後の組織は、合金組成や急冷条件 により異なるが、一般的にアモルファスあるいは微結晶 またはその混合組織となる。これを熱処理することにより、その微結晶またはアモルファスと微結晶からなる組織およびサイズを更にコントロールでき、0.01~1 μm程度のR₂Fe1₄B微細粒子をアモルファス相が取り囲んだ組織となる。急冷法で得られるR-Fe(Co)-B系材料について種々の添加元素の影響を検討した結果、希土類元素(R)の添加量が少ない12at%未満の組成領域であっても、特にC、T(遷移金属元素)を添加した場合、実用上十分な高い保磁力iHc、高い最大エネルギー積(BH)maxを示す永久磁石が製造できることを本発明者は見いだした。

【0067】また、本発明の組成で急冷凝固させた材料について、不活性雰囲気あるいは真空中において、第1段目の熱処理によりRzFeiaB結晶の核を形成し、第2段目の熱処理により形成した核を最適粒径に制御することにより、第2段目の熱処理のみの1段熱処理よりも磁気特性、特に(BH)maxをより向上させることができた。ここで、第2段目の熱処理のみの1段熱処理でもほぼ十分な磁気特性を得ることもできる。この熱処理は、高速急冷後に得られたリボン薄帯に施した後に粉砕して粉体を生成してもよいし、逆にリボン薄帯を粉砕した後に熱処理を施してもよい。

【0068】また、本発明の組成では急冷速度にあまり影響されずに高磁気特性を得ることができるリボン薄帯の厚みが  $10\sim80\,\mu$ mであった。また、 $25\sim80\,\mu$ mと厚いリボン薄帯を所望形状に粉砕して得られた粉体は流動性に優れ、これを用いてボンド磁石を作成すると、従来の  $25\,\mu$ m程度の厚みリボン薄帯を粉砕して作成した粉体から作成する場合に比し、粉体充填性が高く高特性のボンド磁石を得ることができた。更に、この本発明の粉体は剛体であり、ボンド磁石作成時に生じる圧縮時の粉体の破断が少ないこと、および腐食の原因である酸化され易い R量が少ないことの両者により耐蝕性の優れたボンド磁石を作成することができる。

【0069】(2-2) 図11から図22を用い、R-Fe(Co)-B系にC+Tを添加した場合の実験例の詳細説明:図11は、本発明の他の実施例構成図(R-Fe(Co)-B-C-T)を示す。

【0070】図11において、S1は、秤量を行なう。 これは、右側に記載した下記のようにR、B、C、T、Fe (Co) の秤量を行う。

· 6 a t % ≤ R ≤ 1 4 a t %

- · 2 a t % ≤ B ≤ 1 5 a t %
- · 0. 1 a t % ≤ C ≤ 5 a t %
- · 0. 1 a t % ≤ T ≤ 5 a t %
- ・残部Fe (あるいはFeとCoの混合で0≦Co/ (Fe+Co) ≦0. 4)

14

S2は、溶解を行なう。これは、S1で秤量した各材料 を加熱して溶解する(溶解工程1によって行なう)。

【0071】S3は、S2で溶解した溶解物を急冷凝固させる。これは、例えば2~25m/秒の周速度で回転させたロール表面に内径0.6mmの石英ノズルを通してアルゴンガス圧1Kg/cm²で溶解物を射出して高速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる厚さが25~80 $\mu$ mのリポン薄帯を生成する(急冷工程2によって行なう)。

【0072】 S4は、熱処理(第1段)を行なう。これは、右側に記載したように、 $450\sim600$ ° Cの範囲で例えば30分間の熱処理を施し、磁気特性を向上させる(熱処理(第1段)工程3によって行なう)。この第1段の熱処理は、既述したように $R_2$   $Fe_{14}$  B結晶の核を形成させるものである。

【0073】S5は、熱処理(第2段)を行なう。これは、右側に記載したように、 $550\sim900$ ° Cの範囲かつ第1段の熱処理よりも高い温度で例えば30分間の熱処理を施し、更に磁気特性を向上させる(熱処理(第2段)工程4によって行なう)。この第2段の熱処理は、既述したように $R_2$  Fe<sub>14</sub> B結晶の核を成長させて最適粒径に制御するものである。

【0074】S6は、粉砕する。これは、S4、S5で 熱処理を施した後に所定の粒径の粉体となるように粉砕 30 する(粉砕工程5によって行なう)。ここでは、S4、 S5の熱処理を施してからS6の粉砕したが、粉砕して からS4、S5の熱処理を施してもよい。

【0075】S7は、急冷磁石が生成される。これは、S1からS6によって、粉体の急冷磁石が生成されたものである。S8は、樹脂の混合・混練を行なう。これは、S7の粉体の急冷磁石に樹脂(例えばエポキシ樹脂)を混合してよく混練する(樹脂混合・混練工程6によって行なう)。

【0076】S9は、解砕を行なう。これは、S8で樹脂を混合・混練して溶剤を蒸発させた材料を解砕して所定の粒径の粉体にする(解砕工程7によって行なう)。 S10は、成形する。これは、S9で解砕した粉体を金型に充填して圧力をかけて所望のボンド磁石の形状に成形する(成形工程8によって行なう)。

【0077】S11は、樹脂硬化する。これは、S10で成形した所望のボンド磁石の形状のものを例えば加熱して樹脂を硬化させる(樹脂硬化工程9によって行なう)。S12は、ボンド磁石ができあがる。

[0078] 以上のように、R-Fe (Co) -B系に 50 C+Tを混合した混合物を溶解、急冷、熱処理(第1 段)、熱処理(第2段)、粉砕して急冷磁石を作成す る。この作成した急冷磁石の粉体に樹脂を混合・混練、 解砕、成形、樹脂硬化して所望の形状のボンド磁石を製 造する。これらにより、R量が14at%以下の(C+ T)添加無しに比し、本発明は(C+T)を添加してR 母が12at%未満でも高い磁気特性を得ることを可能 とし、R量が12~14at%においてもiHcをより 増大させ、しかも従来不可能とされていた急速冷却して も良好な磁気特性を持つ25~80μmの厚いリボン薄 帯の製造が可能となり、更に、熱処理(第1段)、熱処 理(第2段) (あるいは熱処理(第2段) のみでもよ い)を行って磁気特性を改善し、極めて磁気特性の良好 な希土類急冷磁石を製造できる。そして、この希土類急 冷磁石の粉体に樹脂を混合して成形して作成したボンド 磁石は、磁気特性が良好であると共に、R量が少なくて 酸化し難いと共に厚いリボン薄帯を粉砕して粉体を成形 しているために成形時に破断面が現れる割合が少なくて 耐蝕性に優れたボンド磁石を製造できた。以下図12か ら図22の他の実験例を用いて具体的に順次説明する。

【0079】図12は、本発明の他の実験例(Nd)を 20 示す。これは、Ndの添加量を変化させたNdxFe 90-x B<sub>6</sub> C<sub>2</sub> H f<sub>2</sub> (5 ≦ X ≦ 1 5) なる組成の混合物を アーク溶解し、このアーク溶解した溶融物を25m/s で回転するロール表面に内径0.6mmの石英ノズルを 通してアルゴンガス圧1 kg/cm²で射出して高速冷 却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる薄帯を得 た。この薄帯を真空中700°C、30分間の熱処理を 施した。この熱処理を施した後に、磁気特性としてここ では、保磁力iHc(kOe)、最大エネルギー積(B H) max (MGOe) を測定した。比較例は、C+H f を添加しない組成NdxFes4-xB6 (5≦X≦15) について、同一の処理を行い、測定した磁気特性を示 す。ここで、磁気特性は全て磁石粉体をカプセルに充填 してVSMで測定した。

【0080】図12から、C+Hfの同時添加により、 Nd添加量の少ない12at%未満の組成でも、5kO e以上の保磁力 i H c が得られ、最大エネルギー積(B H) maxもC+Hfの添加なしに比して増加している ことが判明する。Nd添加量の多い12~14at%の 組成でも、保磁力iHcが向上していることが判明し、 14 a t %を越えた組成ではC+Hfの添加による保磁 カiHcの増加が見られなくなることが判明した。一 方、Nd添加量が6at%未満では保磁力iHcが5k Oe未満と小さくなり、実用上使用に耐えないことが判 明した。

【0081】以上の実験事実からNd添加量は、6~1 4 a t %が適当と判明した。図13は、本発明の他の実 験例(B)を示す。これは、Bの添加量を変化させたN d10 Fe86-YBYC2Hf2 (1≦Y≦16) なる組成の 混合物を図12と同様の手順で作成し、測定した磁気特 50 好な磁気特性を得ることができると判明した。

性を図示する。

【0082】図13から、C+Hfの添加により、Bの 添加量が2~15at%の範囲で、保磁力iHc、最大 エネルギー積(BH)maxが、比較例のC+Hf添加 無しに比し、大幅に増加していることが判明した。ま た、C+Hfの変わりにBのみでは、比較例から判明す るように大幅な保磁力 i H c 、最大エネルギー積(B H) maxの向上は得られないことも判明した。

16

【0083】以上の実験事実からB添加量は、2~15 at%が適当と判明した。図14は、本発明の他の実験 例(C)を示す。これは、Cの添加量を変化させたNd 10 F e 82-2 B 6 C 2 H f 2 (0 ≦ Z ≦ 6) なる組成の混合 物を図12と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を 図示する。

【0084】図14から、Cの添加量0.1at%未満 では保磁力 i H c が 5 k O e 以下未満と小さく、0.1 a t %以上でその効果が現れ、保磁力 i H c 、最大エネ ルギー積(BH)maxがともに増加することが判明し た。そして、5at%を越えると保磁力iHcが急激に 低下し、5kOe未満となってしまうことが判明した。 また、H f 添加 (C=0 a t %のとき) の①は、図12 の20のNdの10at%のC+Hfなしの場合と比べ、 保磁力iHcが増加する効果があるが、更にC+Hfの 同時添加により、①'により大幅に保磁力iHc、最大 エネルギー積(BH) maxが増加することが判明す

【0085】以上の実験事実からCの添加量は、0.1 ~5 a t %が適当と判明した。図15は、本発明の他の 実験例(Hf)を示す。これは、Hfの添加量を変化さ せたNd10Fe82-AB6C2HfA (0≦A≦6) なる組 成の混合物を図12と同様の手順で作成し、測定した磁 気特性を図示する。

【0086】図15から、Hfの添加量が5at%を越 えると保磁力 i Hcが5kOe未満となり実用上好まし くない。 0. 1~5 a t %の範囲で保磁力 i H c が増大 することが判明する。また、Hfの添加なしのCの添加 のみでも保磁力iHcの増加の効果があり、C+Hfの 同時添加により、更に保磁力iHc、最大エネルギー積 (BH) maxが増大する効果があることが判明する (図14の①のHfのみの添加参照)。

【0087】以上の実験事実からHfの添加量は、0. 1~5 a t %が適当と判明した。図16は、本発明の他 の実験例(T)を示す。これは、Tを変化させたNdio FeaoBeCzTz (TはTi、Zr、V、Nb、Ta、 Cr、Mo、W、Mn)なる組成の混合物を図12と同 様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0088】図16から、2at%のTの種類が変わる と、磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(B H) max) も変わるが、いずれの種類のTでも十分良

【0089】以上の実験事実からTのいずれの種類であってもTの添加量は、図15のHfと同じ $0.1\sim5$ at%が適当と推測できる。図17は、本発明の他の実験例(Co)を示す。これは、Coの置換量を変化させたNdio(Fei- $\mathbb{C}$ Co $\mathbb{C}$ )80B6C2Hf2( $0\leq W\leq 0.5$ )なる組成の混合物を図12と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0091】以上の実験事実からCo置換量Wは、0~0.4が適当と判明した。図18は、本発明の他の実験例(熱処理)を示す。これは、Nd10Fe10B6C2Hf2なる組成の混合物をアーク溶解した溶融物を25m/sで回転するロール表面に内径0.6mmの石英ノズルを通してアルゴンガス圧1kg/cm²で射出して高速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる薄帯を得る。その後、第1段目の熱処理を施し、次に第2段目の熱処理を施した場合の磁気特性である。ここで、熱処理は両者ともに記載した温度で加熱して30分間保持した。比較例1は本発明の温度範囲外の磁気特性を示し、比較例2はC+Hf添加なしのNd10Fe14B6組成の磁気特性を示す。

【0092】図18の(a)から、C+Hfの添加によ り、第1段目および第2段目の2段の熱処理を施した方 が、比較例1の③の2段目の熱処理のみの1段熱処理を 施したものより最大エネルギー積(BH)maxが増大 していることが判明する。この際、比較例1を参照して 判明するように、第1段目の熱処理温度が450°Cよ り低温、および600°Cより高温となると、最大エネ ルギー積(BH)maxの値が小さくなり、その熱処理 効果が減少する。第2段目の熱処理温度が550°Cよ り低温、および900°Cより高温となると、最大エネ ルギー積(BH)maxの値が小さくなり、その熱処理 効果が減少する。更に、C+Hfの添加無しの比較例2 により、C+Hf添加なしの場合には最大エネルギー積 (BH) maxの本発明のような大きな値が得られない ことが判明した。また、比較例1の②から、第2段目の 熱処理のみでも比較例2のC+Hf添加無しに比較し、 十分高い最大エネルギー積(BH)maxの値を得られ ることも判明した。

【0093】以上の実験事実からC+Hf添加し、第1 段目の熱処理温度は450~600°C、第2段目の熱 処理温度は550~900°Cかつ第1段目の温度より も高いことが適当と判明した。また、第2段目の熱処理 50 18

のみを施しても十分高い最大エネルギー積(BH)maxの値が得られることも判明した。

【0094】図18の(b)は、図18の(a)の第1段目および第2段目の熱処理の加熱曲線例を示す。加熱は、15°C/分位の割合で図18の(a)の第1段目に記載した温度まで加熱して30分間保持する。次に、15°C/分位の割合で図18の(a)の第2段目に記載した温度まで加熱して30分間保持する。そして、15°C/分位の割合で室温まで冷却する。尚、図18の(a)の第2段目に記載した温度に加熱するのに、第1段目の加熱に続けて行なう必要はなく、一旦室温に冷却した後、再度、第2段目に記載した温度に加熱してもよい。

【0095】図19は、本発明の他の実験例(組成)を示す。これは、Ndを希土類元素の1種あるいは2種以上に置換した組成物についても図18と同様の熱処理、ここでは、第1段目の熱処理、500°C、30分間、第2段目の熱処理、700°C、30分間で行ったものの、磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)である。比較例はC+T添加なしの場合の磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)を示す(尚、熱処理は本発明と同様にして行った)。

【0096】図19から、C+Tの添加により、Nd以外の希土類元素でNdを置換しても矢印で示した従来のC+T添加なしの比較例と比較し、保磁力iHcおよび最大エネルギー積(BH)maxが増大していることが判明する。ここで、希土類元素として実験したものは、図19に示すように、Pr、Nd+Pr、Nd+Ce、Nd+Pr+Y、Nd+Dy、Nd+Gd、Nd+Tb、Nd+Dy+Yである。

【0097】以上の実験事実から種々の希土類元素でNdを置換しても、C+T添加により添加無しに比較し、保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)maxが大幅に向上し、効果があることが判明した。

【0098】図20は、本発明の他の実験例(リボン厚み)を示す。これは、Nd10Fe80B6C2Hf2の組成の組成物の溶解物をロール周速度を1~50m/sの範囲で変化させてリボン薄帯の急冷磁石を作成してリンボ厚みを測定する。そして、第1段目500°C、30分間、および第2段目700°C、30分間の2段熱処理を施してそのときの磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)を測定したものである。比較例1はNd10Fe84B6のC+Hf無しの組成のものであり、700°C、30分間の1段熱処理を施した。参考例は、C+Hf無しのNd量が多く高特性が得られる標準組成であるNd13.5Fe80.5B6のものであり、700°C、30分間の1段熱処理を施した。

【0099】図20から、C+Hfの添加により、80 μmの厚みで実用上十分な磁気特性(保磁力iHc、最

大エネルギー積(BH) max)が得られることが判明した。 $80\mu$ mの厚みを越えると、保磁力 i H c が 5 k O e を下回り、急激に劣化して実用上好ましくない。また、C+H f なしの参考例から判明するように、実用化されている従来の標準的な組成では  $25\mu$ mの厚みを越えると、当該  $25\mu$ mの厚みの磁気特性(最大エネルギー積(BH) max)に比べて急激に減少し、 30%以上の劣化が生じてしまう。これに対して本発明の組成では、  $80\mu$ mの厚みでも 20%以内の減少に納まり、厚いリボンでも十分実用となる磁気特性が安定して得られ 10ることが判明した。

【0100】以上の実験事実からC+Hf添加し、リボン厚さが25~80 $\mu$ mとなる周速度で冷却することが適当と判明した。但し、25 $\mu$ m未満の厚みでも高磁気特性は得られる。

【0101】図21は、本発明の他の実験例(ボンド磁石)を示す。これは、図20の本発明で得られたリボン 薄帯を53~500μm程度の粒径に粉砕し、この粉体に溶剤希釈型エボキシ樹脂ワニス(固形分で50%溶液)を4重量%添加し、窒素雰囲気中で溶剤を飛散させ 20 ながら混合した。この混合物を解砕・篩別して500μm以下のペレットとした。このペレットを金型に充填して成形圧力6t/cm²で成形した。成形体の形状は、外径10mm、高さ5mmの円柱体とした。この成形体を150°C、1時間加熱してエボキシ樹脂を硬化させてボンド磁石を作製した。このボンド磁石の磁石粉の充填度および磁気特性を、リボン薄帯の厚み、周速度に対応づけて図示のように得られた。ここで、充填度は、磁石粉が100%充填された場合のボンド磁石の理論密度に対する作製されたボンド磁石の密度の割合を百分率で 30 元寸

【0102】図21から、リボン薄帯の厚みが増すに従って充填度が向上すると共に、磁気特性(最大エネルギー積(BH)max)も向上していることが判明する。リボン薄帯の厚みが80 $\mu$ mを越えると、密度は上昇するが、粉体の磁気特性の劣化のためにボンド磁石の磁気特性も劣化することが判明する。従来のC+H f 添加なしのNd1.5Fe10.5B6組成の参考例やNd10Fe14B6組成の比較例の場合には、25 $\mu$ mの厚みを境に、厚みが増すと磁気特性(最大エネルギー積(BH)max)が急激に劣化してしまい、リボン薄帯の厚みを増してボンド磁石の作製時の充填度の向上のメリットを生かすことができないことが判明した。。

【0103】以上の実験事実からC+Hf添加し、リボン厚さが25~80 $\mu$ mとなる周速度で冷却することが適当と判明した。但し、25 $\mu$ m未満の厚みでも高磁気特性は得られる。

【0104】図22は、本発明の他の実験例(高温、高 湿試験)を示す。これは、Nd10Fe 80 B 6 C 2 H f 2 の 組成の溶解物を急冷しリボン厚み50、25 μ m とし、 1 段目 5 0 0° C、3 0 分間、2 段目 7 0 0° C、3 0 分間の2 段熱処理を施し、これからボンド磁石を作製する。そして、8 0° C、9 5 % R H の高温・高湿環境下で、1 2 0、2 4 0、4 8 0 時間放置し、錆の発生の様子を目視で観察した結果である。参考例は、従来のC+H f なしのN d 13.5 F e 80.5 B 6 の組成のものである

【0105】図22から、本発明のボンド磁石は従来の参考例よりも点錆有りが発生するのが遅く、耐蝕性に優れていることが判明した。これは、リボン薄帯の厚みが厚いので、粉体が剛体となり、ボンド磁石の成形時に割れて新たな面が露出して酸化される割合が少ないこと、および酸化し易いR添加量が少ないことにより、耐蝕性が優れたものである。

【0106】以上の図11から図22によって、R-Fe(Co)-B系にCとT(Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn)を同時添加することにより、無添加、およびC、Tの単独添加に比較し、希土類元素Rの添加量の少なく(14at%以下)て高い保磁力iHcを得ることができ、低コスト化を図ることができる。また、2段熱処理により最大エネルギー積(BH)maxを向上させた実用上優れた永久磁石が得られる。また、低ロール周速度で高磁気特性の厚いリボン薄帯 $25\sim80\mu$ mを得ることができ、充填性を高めたボンド磁石を作製できると共に、高耐蝕性をボンド磁石に持たせることができる。

【0107】(3) 図23から図34を用い、R-Fe(Co)-B系にCu+Tを適量添加した場合の概念および実験例について順次詳細に説明する。ここで、T(遷移金属元素)はHf、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mnの1種あるいは2種以上を表す。

【0108】(3-1) 概念の説明:溶融合金を直接 急冷凝固すると、急冷後の組織は、合金組成や急冷条件 により異なるが、一般的にアモルファスあるいは微結晶 またはその混合組織となる。これを熱処理することにより、その微結晶またはアモルファスと微結晶からなる組織およびサイズを更にコントロールでき、 $0.01\sim1$   $\mu$ m程度の $R_2$ Fei4B微細粒子をアモルファス相が取り囲んだ組織となる。急冷法で得られるR-Fe (C0) -B系材料について種々の添加元素の影響を検討した結果、希土類元素(R) の添加量が少ない12at% 未満の組成領域であっても、特にCu、T(遷移金属元素)を添加した場合、実用上十分な高い保磁力iHc、高い最大エネルギー積(BH) maxを示す永久磁石が 製造できることを本発明者は見いだした。

【0109】また、本発明の組成で急冷凝固させた材料について、不活性雰囲気あるいは真空中において、第1 段目の熱処理によりR2Fe14B結晶の核を形成し、第 2段目の熱処理により形成した核を最適粒径に制御する

ことにより、第2段目の熱処理のみの1段熱処理よりも 磁気特性、特に(BH)maxをより向上させることが できた。ここで、第2段目の熱処理のみの1段熱処理で もほぼ十分な磁気特性を得ることもできる。この熱処理 は、高速急冷後に得られたリボン薄帯に施した後に粉砕 して粉体を生成してもよいし、逆にリボン薄帯を粉砕し た後に熱処理を施してもよい。

【0110】また、本発明の組成では急冷速度にあまり 影響されずに高磁気特性を得ることができるリボン薄帯 の厚みが $10\sim80\mu$ mであった。また、 $25\sim80\mu$ mと厚いリボン薄帯を所望形状に粉砕して得られた粉体 は流動性に優れ、これを用いてボンド磁石を作成する と、従来の25μm程度の厚みリポン薄帯を粉砕して作 成した粉体から作成する場合に比し、粉体充填性が高く 高特性のボンド磁石を得ることができた。更に、この本 発明の粉体は剛体であり、ボンド磁石作成時に生じる圧 縮時の粉体の破断が少ないこと、および腐食の原因であ る酸化され易いR量が少ないことの両者により耐蝕性の 優れたポンド磁石を作成することができる。

【0111】(3-2) 図23から図34を用い、R - Fe (Co) - B系にCu+Tを添加した場合の実験 例の詳細説明:図23は、本発明の他の実施例構成図 (R-Fe(Co)-B-Cu-T)を示す。

【0112】図23において、S1は、秤量を行なう。 これは、右側に記載した下記のようにR、B、Cu、 T、Fe(Co)の秤量を行う。

- · 6 a t % ≤ R ≤ 1 4 a t %
- · 2 a t % ≤ B ≤ 1 5 a t %
- · 0. lat%≦Cu≦5at%
- $\cdot 0$ . 1 a t %  $\leq T \leq 5$  a t %
- ・残部Fe(あるいはFeとCoの混合で0≦Co/  $(Fe+Co) \leq 0.4$

S2は、溶解を行なう。これは、S1で秤量した各材料 を加熱して溶解する(溶解工程1によって行なう)。

【0113】 S3は、S2で溶解した溶解物を急冷凝固 させる。これは、例えば2~25m/秒の周速度で回転 させたロール表面に内径0.6mmの石英ノズルを通し てアルゴンガス圧1Kg/cm²で溶解物を射出して高 速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる厚さ が25~80µmのリボン薄帯を生成する(急冷工程2 によって行なう)。

【0114】 S4は、熱処理(第1段)を行なう。これ は、右側に記載したように、450~600°Cの範囲 で例えば30分間の熱処理を施し、磁気特性を向上させ る(熱処理(第1段)工程3によって行なう)。この第 1段の熱処理は、既述したようにR1Fe14B結晶の核 を形成させるものである。

【0115】 S5は、熱処理(第2段)を行なう。これ は、右側に記載したように、550~900° Cの範囲 かつ第1段の熱処理よりも高い温度で例えば30分間の 50 s1-xB6Cu1Hf2 (5≦X≦15) なる組成の混合物

熱処理を施し、更に磁気特性を向上させる(熱処理(第 2段) 工程4によって行なう)。この第2段の熱処理 は、既述したようにRzFei4B結晶の核を成長させて 最適粒径に制御するものである。

【0116】 S6は、粉砕する。これは、S4、S5で 熱処理を施した後に所定の粒径の粉体となるように粉砕 する(粉砕工程5によって行なう)。ここでは、S4、 S5の熱処理を施してからS6の粉砕したが、粉砕して からS4、S5の熱処理を施してもよい。

【0117】S7は、急冷磁石が生成される。これは、 S1からS6によって、粉体の急冷磁石が生成されたも のである。S8は、樹脂の混合・混練を行なう。これ は、S7の粉体の急冷磁石に樹脂(例えばエポキシ樹 脂) を混合してよく混練する (樹脂混合・混練工程6に よって行なう)。

【0118】 S9は、解砕を行なう。これは、S8で樹 脂を混合・混練して溶剤を蒸発させた材料を解砕して所 定の粒径の粉体にする(解砕工程7によって行なう)。 S10は、成形する。これは、S9で解砕した粉体を金 型に充填して圧力をかけて所望のポンド磁石の形状に成 形する(成形工程8によって行なう)。

【0119】S11は、樹脂硬化する。これは、S10 で成形した所望のボンド磁石の形状のものを例えば加熱 して樹脂を硬化させる(樹脂硬化工程9によって行な う)。 S 1 2 は、ボンド磁石ができあがる。

【0120】以上のように、R-Fe (Co) -B系に Cu+Tを混合した混合物を溶解、急冷、熱処理(第1 段)、熱処理(第2段)、粉砕して急冷磁石を作成す る。この作成した急冷磁石の粉体に樹脂を混合・混練、

解砕、成形、樹脂硬化して所望の形状のポンド磁石を製 造する。これらにより、R量が14at%以下の(Cu +T)添加無しに比し、本発明は(Cu+T)を添加し てR量が12at%未満でも高い磁気特性を得ることを 可能とし、R量が12~14at%においてもiHcを より増大させ、しかも従来不可能とされていた急速冷却 しても良好な磁気特性を持つ25~80μmの厚いリボ ン薄帯の製造が可能となり、更に、熱処理(第1段)、 熱処理(第2段) (あるいは熱処理(第2段)のみでも よい)を行って磁気特性を改善し、極めて磁気特性の良 好な希土類急冷磁石を製造できる。そして、この希土類 急冷磁石の粉体に樹脂を混合して成形して作成したボン ド磁石は、磁気特性が良好であると共に、R量が少なく て酸化し難いと共に厚いリボン薄帯を粉砕して粉体を成 形しているために成形時に破断面が現れる割合が少なく て耐蝕性に優れたポンド磁石を製造できた。以下図24 から図34の他の実験例を用いて具体的に順次説明す

【0121】図24は、本発明の他の実験例(Nd)を 示す。これは、Ndの添加量を変化させたNdxFe

24 保磁力 i H c が増加する効果があるが、更に C u + H f の同時添加により、①'により大幅に保磁力 i H c 、最

の同時添加により、 $\mathbb O$  により大幅に保磁力 i H c 、最大エネルギー積 (B H) m a x が増加することが判明する

【0127】以上の実験事実からCuの添加量は、0.  $1\sim5$ at%が適当と判明した。図27は、本発明の他の実験例(Hf)を示す。これは、Hfの添加量を変化させたNd10Fe83-AB6Cu $_1$ Hf $_A$ ( $0\leq A\leq 6$ )なる組成の混合物を図24と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0128】図27から、Hfの添加量が5at%を越えると保磁力iHcが5kOe未満となり実用上好ましくない。0.1~5at%の範囲で保磁力iHcが増大することが判明する。また、Hfの添加なしのCuの添加のみではかえって保磁力iHcは減少してしまい、Cu+Hfの同時添加により、保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)maxが増大する効果があることが判明する(図24の②を参照)。

【0129】以上の実験事実からHfの添加量は、0.1~5 at%が適当と判明した。図28は、本発明の他の実験例(T)を示す。これは、Tを変化させたNd10Fe & 1 B & Cu + Tz (TはTi、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn)なる組成の混合物を図24と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。【0130】図28から、2at%のTの種類が変わると、磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)も変わるが、いずれの種類のTでも十分良好な磁気特性を得ることができると判明した。

【0131】以上の実験事実からTのいずれの種類であってもTの添加量は、図270Hfと同じ $0.1\sim5a$ t%が適当と推測できる。図29は、本発明の他の実験例(Co)を示す。これは、Coの置換量を変化させたNdio(Fei-Cow)  $siB_6CuiHfz$ ( $0\leq W\leq 0.5$ )なる組成の混合物を図24と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0132】図29から、Cu+Hfの添加により、Coの置換量Wが0~0.4において実用上十分な保磁力iHc、最大エネルギー稜(BH)maxが得られ、FeをCoで置換できると判明した。Coの置換量Wが0.4を越えても保磁力iHcは実用上十分な値が得られるがコスト高を招く。このCo添加してFeと置換することにより、図示しないがキュリー温度が改善され温度特性が向上する。

【0133】以上の実験事実からCo置換量Wは0~ 0.4が適当と判明した。図30は、本発明の他の実験 例(熱処理)を示す。これは、NdioFesiB6CuiH fzなる組成の混合物をアーク溶解した溶融物を25m /sで回転するロール表面に内径0.6mmの石英ノズ ルを通してアルゴンガス圧1kg/cm²で射出して高 50 速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる薄帯

をアーク溶解し、このアーク溶解した溶融物を25m/sで回転するロール表面に内径0.6mmの石英ノズルを通してアルゴンガス圧 $1kg/cm^2$ で射出して高速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる薄帯を得た。この薄帯を真空中700°C、30分間の熱処理を施した。この熱処理を施した後に、磁気特性としてここでは、保磁力 <math>iHc(kOe)、最大エネルギー積(BH)max(MGOe)を測定した。比較例は、Cu+Hf(HfはT01種)を添加しない組成 $NdxFes_{94-xB_{\delta}}(5 \le X \le 15)$ について、同一の処理を行い、測定した磁気特性を示す。ここで、磁気特性は全て磁石粉体をカブセルに充填してVSMで測定した。

【0122】図24から、Cu+Hfの同時添加により、Nd添加量の少ない12at%未満の組成でも、5kOe以上の保磁力iHcが得られ、最大エネルギー積(BH) maxも<math>Cu+Hfの添加なしに比して増加していることが判明する。Nd添加量の多い12~14at%の組成でも、保磁力iHcが向上していることが判明し、14at%を越えた組成では<math>Cu+Hfの添加による保磁力iHcの増加が見られなくなることが判明した。一方、Nd添加量が6at%未満では保磁力iHcが5kOe未満と小さくなり、実用上使用に耐えないことが判明した。

【0123】以上の実験事実からNd添加量は、6~14 at%が適当と判明した。図25は、本発明の他の実験例(B)を示す。これは、Bの添加量を変化させたNdioFesr-yBrCuiHfz(1 $\le$ Y $\le$ 16)なる組成の混合物を図24と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0124】図25から、Cu+Hfの添加により、Bの添加量が $2\sim15$  a t %の範囲で、保磁力 i Hc、最大エネルギー積(BH)maxが、比較例のCu+T添加無しに比し、大幅に増加していることが判明した。また、Cu+Hfの変わりにBのみでは、比較例から判明するように大幅な保磁力 i Hc、最大エネルギー積(BH)maxの向上は得られないことも判明した。

【0125】以上の実験事実から B添加量は、 $2\sim15$  at%が適当と判明した。図26は、本発明の他の実験例(Cu)を示す。これは、Cuの添加量を変化させたNd10Fe02-zzB6CuzzHfz(0 $\leq$ Z $\leq$ 6)なる組成の混合物を図24と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0126】図26から、Cuの添加量0.1at%未満ではその効果はなく、0.1at%以上でその効果が現れ、保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)maxがともに増加することが判明した。そして、5at%を越えると保磁力iHcが急激に低下し、5kOe未満となってしまうことが判明した。また、Hf添加(Cu=0at%のとき)の①は、図24の②のNdの10at%のCu+Hf(HfはTの1種)なしの場合と比べ、

た)。

26

を得る。その後、第1段目の熱処理を施し、次に第2段目の熱処理を施した場合の磁気特性である。ここで、熱処理は両者ともに記載した温度で加熱して30分間保持した。比較例1は本発明の温度範囲外の磁気特性を示し、比較例2はCu+Hf(HfはTの1種)添加なしのNd10Fes4B6組成の磁気特性を示す。

【0134】図30の(a)から、Cu+Hfの添加に より、第1段目および第2段目の2段の熱処理を施した 方が、比較例1の③の第2段目のみの1段熱処理を施し たものより最大エネルギー積(BH)maxが増大して いることが判明する。この際、比較例1を参照して判明 するように、第1段目の熱処理温度が450°Cより低 温、および600°Cより高温となると、最大エネルギ 一積(BH)maxの値が小さくなり、その熱処理効果 が減少する。第2段目の熱処理温度が550°Cより低 温、および900°Cより高温となると、最大エネルギ 一積(BH)maxの値が小さくなり、その熱処理効果 が減少する。更に、Cu+Hfの添加無しの比較例2に より、Cu+Hf添加なしの場合には最大エネルギー積 (BH) maxの本発明のような大きな値が得られない 20 ことが判明した。また、比較例1の3から、第2段目の 熱処理のみでも比較例2の(Cu+Hf)添加無しに比 較し、十分高い最大エネルギー積(BH)maxの値を 得られることも判明した。

【0135】以上の実験事実からCu+Hf添加し、第1段目の熱処理温度は450~600°C、第2段目の熱処理温度は550~900°Cかつ第1段目の温度よりも高いことが適当と判明した。また、第2段目の熱処理のみを施しても十分高い最大エネルギー積(BH)maxの値が得られることも判明した。

【0136】図30の(b)は、図30の(a)の第1段目および第2段目の熱処理の加熱曲線例を示す。加熱は、15°C/分位の割合で図30の(a)の第1段目に記載した温度まで加熱して30分間保持する。次に、15°C/分位の割合で図30の(a)の第2段目に記載した温度まで加熱して30分間保持する。そして、15°C/分位の割合で室温まで冷却する。尚、図30の(a)の第2段目に記載した温度に加熱するのに、第1段目の加熱に続けて行なう必要はなく、一旦室温に冷却した後、再度、第2段目に記載した温度に加熱してもよ 40

【0137】図31は、本発明の他の実験例(組成)を示す。これは、Ndを希土類元素の1種あるいは2種以上に置換した組成物についても図30と同様の熱処理、ここでは、第1段目の熱処理、500°C、30分間、第2段目の熱処理、700°C、30分間で行ったものの、磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)である。比較例はCu+T添加なしの場合の磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)を示す(尚、熱処理は本発明と同様に行っ

【0138】図31から、Cu+Tの添加により、Nd以外の希土類元素でNdを置換しても、矢印で示した従来のCu+T添加なしの比較例と比較し、保磁力iHcおよび最大エネルギー積(BH)maxが増大していることが判明する。ここで、希土類元素として実験したものは、図31に示すように、Pr、Nd+Pr、Nd+Ce、Nd+Pr+Y、Nd+Dy、Nd+Gd、Nd

【0139】以上の実験事実から種々の希土類元素でNdを置換しても(Cu+T)添加により、添加無しに比較し、保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)maxが大幅に向上し、効果があることが判明した。

+Tb、Nd+Dy+Yである。

【0140】図32は、本発明の他の実験例(リボン厚み)を示す。これは、Nd10Fes1B6Cu1Hfzの組成の組成物の溶解物をロール周速度を1~50m/sの範囲で変化させてリボン薄帯の急冷磁石を作成してリンボ厚みを測定する。そして、第1段目500°C、30分間、および第2段目700°C、30分間の2段熱処理を施してそのときの磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)を測定したものである。比較例1はNd10Fes4B6のCu+Hf無しの組成のものであり、700°C、30分間の1段熱処理を施した。参考例は、Cu+Hf無しのNd量が多く高特性が得られる標準組成であるNd11.5Fes0.5B6のものであり、700°C、30分間の1段熱処理を施した。【0141】図32から、Cu+Hfの添加により、8

 $0 \mu$ mの厚みで実用上十分な磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)が得られることが判明した。 $8 0 \mu$ mの厚みを越えると、保磁力iHcが5kOeを下回り、急激に劣化して実用上好ましくない。また、Cu+Hfなしの参考例から判明するように、実用化されている従来の標準的な組成では $25 \mu$ mの厚みを越えると、当該 $25 \mu$ mの厚みの磁気特性(最大エネルギー積(BH)max)に比べて急激に減少し、 $30 \mu$ mの劣化が生じてしまう。これに対して本発明の組成では、 $80 \mu$ mの厚みでも $20 \mu$ mの減少に納まり、厚いリボンでも十分実用となる磁気特性が安定して得られることが判明した。

40 【0142】以上の実験事実からCu+Hf添加し、リポン厚さが $25\sim80\mu$ mとなる周速度で冷却することが適当と判明した。但し、 $25\mu$ m未満厚みでも実用上十分な高磁気特性が得られる。

【0143】図33は、本発明の他の実験例(ボンド磁石)を示す。これは、図32の本発明で得られたリボン 薄帯を53~500μm程度の粒径に粉砕し、この粉体 に溶剤希釈型エポキシ樹脂ワニス(固形分で50%溶 液)を4重量%添加し、窒素雰囲気中で溶剤を飛散させ ながら混合した。この混合物を解砕・篩別して500μ 50 m以下のペレットとした。このペレットを金型に充填し

30

が得られる。また、低ロール周速度で高磁気特性の厚い リボン薄帯25~80μmを得ることができ、充填性を 高めたボンド磁石を作製できると共に、高耐蝕性をボン ド磁石に持たせることができる。

て成形圧力6 t/cm²で成形した。成形体の形状は、 外径10mm、高さ5mmの円柱体とした。この成形体 を150°C、1時間加熱してエポキシ樹脂を硬化させ てポンド磁石を作製した。このポンド磁石の磁石粉の充 填度および磁気特性を、リボン薄帯の厚み、周速度に対 応づけて図示のように得られた。ここで、充填度は、磁 石粉が100%充填された場合のポンド磁石の理論密度 に対する作製されたボンド磁石の密度の割合を百分率で 示す。

【0149】(4) 図35から図47を用い、R-F e (Co) -B系にC+Cu+Tを適量添加した場合の 概念および実験例について順次詳細に説明する。ここ で、T(遷移金属元素)はHf、Ti、Zr、V、N b、Ta、Cr、Mo、W、Mnの1種あるいは2種以 上を表す。

28

【0144】図33から、リボン薄帯の厚みが増すに従 って充填度が向上すると共に、磁気特性(最大エネルギ 一稜(BH)max)も向上していることが判明する。 リボン薄帯の厚みが80μmを越えると、密度は上昇す るが、粉体の磁気特性の劣化のためにボンド磁石の磁気 特性も劣化することが判明する。従来のCu+Hf添加 なしのNd13.5Fe80.5B6の組成の参考例やNd10F e 84 B 6組成の比較例の場合には、25μmの厚みを境 に、厚みが増すと磁気特性(最大エネルギー積(BH) max)が急激に劣化してしまい、リボン薄帯の厚みを 増してボンド磁石の作製時の充填度の向上のメリットを 生かすことができないことが判明した。。

【0150】(4-1) 概念の説明:溶融合金を直接 急冷凝固すると、急冷後の組織は、合金組成や急冷条件 により異なるが、一般的にアモルファスあるいは微結晶 またはその混合組織となる。これを熱処理することによ り、その微結晶またはアモルファスと微結晶からなる組 織およびサイズを更にコントロールでき、0.01~1 μm程度のR<sub>2</sub> F e<sub>14</sub> B微細粒子をアモルファス相が取 り囲んだ組織となる。急冷法で得られるR-Fe(C o) - B系材料について種々の添加元素の影響を検討し た結果、希土類元素 (R) の添加量が少ない12at% 未満の組成領域であっても、特にC、Cu、T(遷移金 属元素)を添加した場合、実用上十分な高い保磁力 i H c、高残留磁束密度Br、高い最大エネルギー積(B H) maxを示す永久磁石が製造できることを本発明者 は見いだした。

【0145】以上の実験事実からCu+Hf添加し、リ ポン厚さが25~80μmとなる周速度で冷却すること が適当と判明した。但し、25μm未満の厚みでも実用 十分な高磁気特性が得られる。

> 【0151】また、本発明の組成で急冷凝固させた材料 について、不活性雰囲気あるいは真空中において、第1 段目の熱処理によりRzFeiaB結晶の核を形成し、第 2段目の熱処理により形成した核を最適粒径に制御する ことにより、第2段目のみの熱処理の1段熱処理よりも 磁気特性、特に(BH)maxをより向上させることが できた。ここで、第2段目の熱処理のみの1段熱処理で もほぼ十分な磁気特性を得ることもできる。この熱処理 は、高速急冷後に得られたリボン薄帯に施した後に粉砕 して粉体を生成してもよいし、逆にリボン薄帯を粉砕し た後に熱処理を施してもよい。

【0146】図34は、本発明の他の実験例(高温、高 湿試験) を示す。これは、Nd10Fe81B6Cu1Hf2 の組成の溶解物を急冷しリボン厚み50、25μmと し、1段目500°C、30分間、2段目700°C、 30分間の2段熱処理を施し、これからボンド磁石を作 製する。そして、80°C、95%RHの高温・高湿環 境下で、120、240、480時間放置し、錆の発生 の様子を目視で観察した結果である。参考例は、従来の Cu+HfなしのNd13.5Fe80.5B6の組成のもので ある。。

> 【0152】また、本発明の組成では急冷速度にあまり 影響されずに高磁気特性を得ることができるリボン薄帯 の厚みが $10\sim80\mu$ mであった。また、 $25\sim80\mu$ mと厚いリポン薄帯を所望形状に粉砕して得られた粉体 は流動性に優れ、これを用いてポンド磁石を作成する と、従来の25μm程度の厚みリポン薄帯を粉砕して作 成した粉体から作成する場合に比し、粉体充填性が高く 髙特性のポンド磁石を得ることができた。更に、この本 発明の粉体は剛体であり、ボンド磁石作成時に生じる圧 縮時の粉体の破断が少ないこと、および腐食の原因であ る酸化され易いR量が少ないことの両者により耐蝕性の 優れたポンド磁石を作成することができる。

【0147】図34から、本発明のポンド磁石は従来の 参考例よりも点錆有りが発生するのが遅く、耐蝕性に優 れていることが判明した。これは、リボン薄帯の厚みが 厚いので、粉体が剛体となり、ポンド磁石の成形時に割 れて新たな面が露出して酸化される割合が少ないこと、 および酸化し易いR添加量が少ないことにより、耐蝕性 が優れたものである。

【0153】(4-2) 図36から図47を用い、R

【0148】以上の図23から図34によって、R-F e (Co) -B系にCuとT (Ti、Zr、Hf、V、 Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn)を同時添加するこ とにより、無添加、およびCu、Tの単独添加に比較 し、希土類元素Rの添加量の少なく(14at%以下) て高い保磁力iHcを得ることができ、低コスト化を図 ることができる。また、2段熱処理により最大エネルギ 一稜 (BH) maxを向上させた実用上優れた永久磁石 50 - Fe (Co) - B系にC+Cu+Tを添加した場合の

29

実験例の詳細説明:図35は、本発明の他の実施例構成 図 (R-Fe (Co)-B-C-Cu-T) を示す。 【0154】図35において、S1は、秤量を行なう。 これは、右側に記載した下記のようにR、B、C、C u、T、Fe (Co) の秤量を行う。

- · 6 a t % ≤ R ≤ 1 4 a t %
- · 2 a t % ≤ B ≤ 1 5 a t %
- · 0. lat%≦C≦5at%
- · 0. lat%≦Cu≦5at%
- · 0. lat%≦T≦5at%

・残部Fe(あるいはFeとCoの混合で0≦Co/  $(Fe+Co) \leq 0.4$ 

S2は、溶解を行なう。これは、S1で秤量した各材料 を加熱して溶解する(溶解工程1によって行なう)。

【0155】S3は、S2で溶解した溶解物を急冷凝固 させる。これは、例えば2~25m/秒の周速度で回転 させたロール表面に内径0.6mmの石英ノズルを通し てアルゴンガス圧1Kg/cm²で溶解物を射出して高 速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる厚さ が25~80μmのリボン薄帯を生成する(急冷工程2 によって行なう)。

【0156】 S4は、熱処理(第1段)を行なう。これ は、右側に記載したように、450~600°Cの範囲 で例えば30分間の熱処理を施し、磁気特性を向上させ る(熱処理(第1段)工程3によって行なう)。この第 1段の熱処理は、既述したようにRzFe14B結晶の核 を形成させるものである。

【0157】 S5は、熱処理(第2段)を行なう。これ は、右側に記載したように、550~900°Cの範囲 かつ第1段の熱処理よりも高い温度で例えば30分間の 熱処理を施し、更に磁気特性を向上させる(熱処理(第 2段) 工程4によって行なう)。この第2段の熱処理 は、既述したようにRzFeiaB結晶の核を成長させて 最適粒径に制御するものである。

【0158】 S6は、粉砕する。これは、S4、S5で 熱処理を施した後に所定の粒径の粉体となるように粉砕 する(粉砕工程5によって行なう)。ここでは、S4、 S5の熱処理を施してからS6の粉砕したが、粉砕して からS4、S5の熱処理を施してもよい。

【0159】S7は、急冷磁石が生成される。これは、 S1からS6によって、粉体の急冷磁石が生成されたも のである。S8は、樹脂の混合・混練を行なう。これ は、S7の粉体の急冷磁石に樹脂(例えばエポキシ樹 脂) を混合してよく混練する(樹脂混合・混練工程6に よって行なう)。

【0160】S9は、解砕を行なう。これは、S8で樹 脂を混合・混練して溶剤を蒸発させた材料を解砕して所 定の粒径の粉体にする(解砕工程7によって行なう)。 S10は、成形する。これは、S9で解砕した粉体を金 形する(成形工程8によって行なう)。

【0161】 S11は、樹脂硬化する。これは、S10 で成形した所望のボンド磁石の形状のものを例えば加熱

30

して樹脂を硬化させる(樹脂硬化工程9によって行な う)。 S 1 2 は、ポンド磁石ができあがる。

【0162】以上のように、R-Fe(Co)-B系に C+Cu+Tを混合した混合物を溶解、急冷、熱処理 (第1段)、熱処理(第2段)、粉砕して急冷磁石を作 成する。この作成した急冷磁石の粉体に樹脂を混合・混 10 練、解砕、成形、樹脂硬化して所望の形状のボンド磁石 を製造する。これらにより、R量が14at%以下の (C+Cu+T) 添加無しに比し、本発明は(C+Cu +T)を添加してR量が12at%未満でも高い磁気特 性を得ることを可能とし、R量が12~14at%にお いても保磁力iHcをより増大させ、しかも従来不可能 とされていた急速冷却しても良好な磁気特性を持つ25 ~80 µmの厚いリボン薄帯の製造が可能となり、更 に、熱処理(第1段)、熱処理(第2段)(あるいは熱 処理(第2段)のみでもよい)を行って磁気特性を改善・ し、極めて磁気特性の良好な希土類急冷磁石を製造でき る。そして、この希土類急冷磁石の粉体に樹脂を混合し て成形して作成したボンド磁石は、磁気特性が良好であ ると共に、R量が少なくて酸化し難いと共に厚いリボン 薄帯を粉砕して粉体を成形しているために成形時に破断 面が現れる割合が少なくて耐蝕性に優れたボンド磁石を 製造できた。以下図36から図47の他の実験例を用い て具体的に順次説明する。

【0163】図36は、本発明の他の実験例(Nd)を 示す。これは、Ndの添加量を変化させたNdxFe 88-x B<sub>6</sub> C<sub>2</sub> C u<sub>1</sub> H f<sub>2</sub> (5≤X≤15) なる組成の混合 物をアーク溶解し、このアーク溶解した溶融物を25m /sで回転するロール表面に内径0.6mmの石英ノズ ルを通してアルゴンガス圧1kg/cm²で射出して高 速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる薄帯 を得た。この薄帯を真空中700°C、30分間の熱処 理を施した。この熱処理を施した後に、磁気特性として ここでは、保磁力iHc(kOe)、残留磁束密度B r、最大エネルギー積(BH) max (MGOe) を測 定した。比較例は、C+Cu+Hf (HfはTの1種) を添加しない組成NdxFeg4-xB6(5≦X≦15)に ついて、同一の処理を行い、測定した磁気特性を示す。 ここで、磁気特性は全て磁石粉体をカプセルに充填して VSMで測定した。

【0164】図36から、C+Cu+Hfの同時添加に より、Nd添加量の少ない12at%未満の組成でも、 5kOe以上の保磁力iHcが得られ、最大エネルギー 積(BH) maxもC+Cu+Hfの添加なしの比較例 に比して増加していることが判明する。Nd添加量の多 い12~14at%の組成でも、保磁力iHcが向上し 型に充填して圧力をかけて所望のボンド磁石の形状に成 50 ていることが判明し、14at%を越えた組成ではC+

30

40

明した。

Cu+Hfの添加による保磁力iHcの増加が見られな くなることが判明した。一方、Nd添加量が6at%未 満では保磁力iHcが5kOe未満と小さくなり、実用 上使用に耐えないことが判明した。

【0165】以上の実験事実からNd添加量は、6~1 4 a t %が適当と判明した。図37は、本発明の他の実 験例(B)を示す。これは、Bの添加量を変化させたN d10 Fe85-YBYC2Cu1Hf2 (1≦Y≦16) なる組 成の混合物を図36と同様の手順で作成し、測定した磁 気特性を図示する。

【0166】図37から、C+Cu+Hfの添加によ り、Bの添加量が2~15at%の範囲で、保磁力iH c、残留磁束密度Br、最大エネルギー積(BH) ma xが、比較例のC+Cu+T添加無しに比し、大幅に増 加していることが判明した。また、C+Cu+Tの変わ りにBのみでは、比較例から判明するように大幅な保磁 カiHc、最大エネルギー積(BH) maxの向上は得 られないことも判明した。

【0167】以上の実験事実からB添加量は、2~15 a t %が適当と判明した。図38は、本発明の他の実験 例(C)を示す。これは、Cの添加量を変化させたNd 10 Fe 81-z B 6 C z C u 1 H f z (0 ≦ Z ≦ 6) なる組成の 混合物を図36と同様の手順で作成し、測定した磁気特 性を図示する。

【0168】図38から、Cの添加量0.1at%未満 ではその効果はなく、0.1~5at%の範囲で保磁力 iHc、最大エネルギー積(BH)maxがともに大幅 に増加することが判明した。そして、5at%を越える と保磁力iHcおよび最大エネルギー積(BH)max が急激に低下してしまうことが判明した。また、Cu+ H f 添加 (C=0 a t %のとき) の①は、図36の②の Ndの10at%のC+Cu+Hf (HfはTの1種) なしの場合と比べ、保磁力iHcおよび最大エネルギー 積(BH) maxが増加する効果があるが、更にCの同 時添加により、大幅に保磁力 i H c 、最大エネルギー積 (BH) maxが増加することが判明した。 Cの添加量 が5at%を越えると、保磁力iHcが5kOe未満と 小さくなり実用上好ましくない。つまり、C添加量が 0. 1~5 a t %範囲において、Cu+HfへのCの複 合添加は、残留磁束密度Brをあまり低下させずに、保 磁力iHcと最大エネルギー積(BH)maxを向上さ せる効果があると判明した。

【0169】以上の実験事実からCの添加量は、0.1 ~5 a t %が適当と判明した。図39は、本発明の他の 実験例(Hf)を示す。これは、Hfの添加量を変化さ せたNdioFesi-AB6C2CuiHfA(0≤A≤6)な る組成の混合物を図36と同様の手順で作成し、測定し た磁気特性を図示する。

【0170】図39から、Hfの添加量0.1~5at

大エネルギー積 (BH) maxが大幅に増加することが 判明した。5 a t %を越えると保磁力 i H c が低下し、 5 k O e 未満と小さくなり実用上好ましくない。 C+C u添加だけでは、保磁力iHcが5kOe未満と小さく Hfとの同時添加で保磁力iHc、残留磁束密度Br、 最大エネルギー積(BH) maxが大幅に増加すること が判明した。

32

【0171】以上の実験事実からHfの添加量は、0. 1~5 a t %が適当と判明した。図40は、本発明の他 の実験例(Cu)を示す。これは、Cuの添加量を変化 させたNd10Fe80-zzB6C2CuzzHf2(0≦ZZ≦ 6) なる組成の混合物を図36と同様の手順で作成し、 測定した磁気特性を図示する。

【0172】図40から、Cuの添加量0.1~5at %範囲において、残留磁束密度Br、最大エネルギー積 (BH) maxが大幅に増加することが判明する。ま た、C+Hf複合添加に比べて、Cuとの複合添加で保 磁力iHcをあまり低下させずに、残留磁束密度Br、 最大エネルギー積(BH)maxが向上していることが 判明する。但し、Cuの添加が5at%を越えると、保 磁力iHcが低下して5kOe未満となり実用上好まし くない。また、0.1 a t %未満ではその効果はない。 【0173】以上の実験事実からCuの添加量は、0. 1~5 a t %が適当と判明した。図41は、本発明の他 の実験例(T)を示す。これは、Tを変化させたNdio FeroBaC2Cu1T2 (TはTi、Zr、V、Nb、T a、Cr、Mo、W、Mn) なる組成の混合物を図36 と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。 【0174】図41から、2at%のTの種類が変わる と、磁気特性(保磁力iHc、残留磁束密度Br、最大 エネルギー積(BH)max)も変わるが、いずれの種 類のTでも十分良好な磁気特性を得ることができると判

【0175】以上の実験事実からTのいずれの種類であ ってもTの添加量は、図39のHfと同じ0.1~5a t%が適当と推測できる。図42は、本発明の他の実験 例(Со)を示す。これは、Соの置換量を変化させた Nd10 (Fe1-wCow) 79 B6 C2 Cu1 H f2 (0≤W≤ 0.5) なる組成の混合物を図36と同様の手順で作成 し、測定した磁気特性を図示する。

【0176】図42から、C+Cu+Hfの添加によ り、Coの置換量Wが0~0.4において実用上十分な 保磁力iHc、残留磁束密度Br、最大エネルギー積 (BH) maxが得られ、FeをCoで置換できると判 明した。Coの置換量WがO. 4を越えても実用上十分 な磁気特性が得られるがコスト高を招く。このCo添加 してFeと置換することにより、図示しないがキュリー 温度が改善され温度特性が向上する。

【0177】以上の実験事実からCo置換量Wは0~ %範囲において、保磁力iHc、残留磁束密度Br、最 50 0.4が適当と判明した。図43は、本発明の他の実験 し、比較例2はC+Cu+Hf (HfはTの1種)添加

なしのN d10 F e 84 B6組成の磁気特性を示す。

例(熱処理)を示す。これは、Nd10Fe79B6C2Cu 1Hfzなる組成の混合物をアーク溶解した溶融物を25 m/sで回転するロール表面に内径0.6mmの石英ノ ズルを通してアルゴンガス圧1kg/cm²で射出して 高速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる薄 帯を得る。その後、第1段目の熱処理を施し、次に第2 す(尚、熱処理は本発明と同じように行った)。 段目の熱処理を施した場合の磁気特性である。ここで、 熱処理は両者ともに記載した温度で加熱して30分間保 持した。比較例1は本発明の温度範囲外の磁気特性を示

10

【0178】図43の (a) から、C+Cu+Hfの添 加により、第1段目および第2段目の2段の熱処理を施 した方が、比較例1の③の第2段目の熱処理のみの1段 熱処理を施したものより最大エネルギー積(BH)ma xが増大していることが判明する。この際、比較例1を 参照して判明するように、第1段目の熱処理温度が45 0°Cより低温、および600°Cより高温となると、 最大エネルギー積(BH) maxの値が小さくなり、そ の熱処理効果が減少する。第2段目の熱処理温度が55 0°Cより低温、および900°Cより高温となると、 最大エネルギー積(BH) maxの値が小さくなり、そ の熱処理効果が減少する。更に、C+Cu+Hfの添加 無しの比較例2により、C+Cu+Hf添加なしの場合 には最大エネルギー積 (BH) maxの本発明のような 大きな値が得られないことが判明した。また、比較例1 の③から、第2段目の熱処理のみでも比較例2の(C+ Cu+Hf)添加無しに比較し十分高い最大エネルギー 積(BH)maxの値を得られることも判明した。

【0179】以上の実験事実からC+Cu+H f 添加 し、第1段目の熱処理温度は450~600°C、第2 段目の熱処理温度は550~900°Cかつ第1段目の 温度よりも高いことが適当と判明した。また、第2段目 の熱処理のみを施しても十分高い最大エネルギー積(B H) maxの値が得られることも判明した。

【0180】図43の(b)は、図43の(a)の第1 段目および第2段目の熱処理の加熱曲線例を示す。加熱 は、15°C/分位の割合で図43の(a)の第1段目 に記載した温度まで加熱して30分間保持する。次に、 15°C/分位の割合で図43の(a)の第2段目に記 載した温度まで加熱して30分間保持する。そして、1 5°C/分位の割合で室温まで冷却する。尚、図43の (a) の第2段目に記載した温度に加熱するのに、第1 段目の加熱に続けて行なう必要はなく、一旦室温に冷却 した後、再度、第2段目に記載した温度に加熱してもよ

【0181】図44は、本発明の他の実験例(組成)を 示す。これは、Ndを希土類元素の1種あるいは2種以 上に置換した組成物についても図43と同様の熱処理、 ここでは、第1段目の熱処理、500°C、30分間、

第2段目の熱処理、700°C、30分間で行ったもの の、磁気特性(保磁力 i H c 、残留磁束密度 B r 、最大 エネルギー積(BH) max) である。比較例はC+C u+T添加なしの場合の磁気特性(保磁力iHc、残留 磁束密度Br、最大エネルギー積(BH)max)を示

34

【0182】図44から、C+Cu+Tの添加により、 Nd以外の希土類元素でNdを置換しても、矢印で示し た従来のC+Cu+T添加なしの比較例と比較し、保磁 カiHc、残留磁束密度Brおよび最大エネルギー積 (BH) maxが増大していることが判明する。ここ で、希土類元素として実験したものは、図44に示すよ うに、Pr、Nd+Pr、Nd+Ce、Nd+Pr+ Y, Nd+Dy, Nd+Gd, Nd+Tb, Nd+Dy+Yである。

【0183】以上の実験事実から種々の希土類元素でN dを置換しても、C+Cu+T添加により添加無しに比 較し、保磁力 i H c 、残留磁束密度 B r 、最大エネルギ 一積(BH)maxが大幅に向上し、効果があることが 20 判明した。

【0184】図45は、本発明の他の実験例(リボン厚 み) を示す。これは、Nd10Fe79B6C2Cu1Hf2の 組成の組成物の溶解物をロール周速度を1~50m/s の範囲で変化させてリボン薄帯の急冷磁石を作成してリ ンポ厚みを測定する。そして、第1段目500°C、3 0分間、および第2段目700°C、30分間の2段熱 処理を施してそのときの磁気特性(保磁力iHc、最大 エネルギー積(BH) max) を測定したものである。 比較例1はNd10Fe84B6のC+Cu+Hf無しの組 成のものであり、700°C、30分間の1段熱処理を 施した。参考例は、C+Cu+Hf無しのNd量が多く 高特性が得られる標準組成であるNd١3.5 Fe80.5 В6 のものであり、700°C、30分間の1段熱処理を施 した。

【0185】図45から、C+Cu+Hfの添加によ り、80μmの厚みで実用上十分な高磁気特性(保磁力 iHc、最大エネルギー積(BH) max)が得られる ことが判明した。80μmの厚みを越えると、保磁力 i Hcが5kOeを下回り、急激に劣化して実用上好まし くない。また、C+Cu+Hfなしの参考例から判明す るように、実用化されている従来の標準的な組成では2  $5 \mu$ mの厚みを越えると、当該 $25 \mu$ mの厚みの磁気特 性(最大エネルギー積(BH)max)に比べて急激に 減少し、30%以上の劣化が生じてしまう。これに対し て本発明の組成では、80μmの厚みでも20%以内の 減少に納まり、厚いリボンでも十分実用となる磁気特性 が安定して得られることが判明した。

【0186】以上の実験事実からC+Cu+H f 添加 し、リポン厚さが25~80μmとなる周速度で冷却す 50 ることが適当と判明した。但し、25μm未満でも従来

品に比べ高磁気特性は得られる。

【0187】図46は、本発明の他の実験例(ボンド磁 石)を示す。これは、図45の本発明で得られたリボン 薄帯を53~500μm程度の粒径に粉砕し、この粉体 に溶剤希釈型エポキシ樹脂ワニス(固形分で50%溶 液)を4重量%添加し、窒素雰囲気中で溶剤を飛散させ ながら混合した。この混合物を解砕・篩別して500μ m以下のペレットとした。このペレットを金型に充填し て成形圧力6 t/c m²で成形した。成形体の形状は、 外径10mm、高さ5mmの円柱体とした。この成形体 を150°C、1時間加熱してエポキシ樹脂を硬化させ てボンド磁石を作製した。このボンド磁石の磁石粉の充 填度および磁気特性を、リボン薄帯の厚み、周速度に対 応づけて図示のように得られた。ここで、充填度は、磁 石粉が100%充填された場合のボンド磁石の理論密度 に対する作製されたボンド磁石の密度の割合を百分率で 示す。

【0188】図46から、リボン薄帯の厚みが増すに従って充填度が向上すると共に、磁気特性(最大エネルギー積(BH)max)も向上していることが判明する。リボン薄帯の厚みが80μmを越えると、密度は上昇するが、粉体の磁気特性の劣化のためにボンド磁石の磁気特性も劣化することが判明する。従来のC+Cu+Hf添加なしのNdiisFesaBs組成の参考例やNdisFesaBs組成の比較例の場合には、25μmの厚みを境に、厚みが増すと磁気特性(最大エネルギー積(BH)max)が急激に劣化してしまい、リボン薄帯の厚みを増してボンド磁石の作製時の充填度の向上のメリットを生かすことができないことが判明した。。

【0189】以上の実験事実からC+Cu+Hf添加し、リボン厚さが $25\sim80\mu$ mとなる周速度で冷却することが適当と判明した。但し、 $25\mu$ m未満の厚みでも従来品に比較し高磁気特性は得られる。

【0190】図47は、本発明の他の実験例(高温、高湿試験)を示す。これは、Nd10FersB6C2Cu1Hf2の組成の溶解物を急冷しリポン厚み50、25μmとし、1段目500°C、30分間、2段目700°C、30分間の2段熱処理を施し、これからポンド磁石を作製する。そして、80°C、95%RHの高温・高湿環境下で、120、240、480時間放置し、錆の発生の様子を目視で観察した結果である。参考例は、従来のC+Cu+HfなしのNd13.5Feso.5B6の組成のものである。。

【0191】図47から、本発明のポンド磁石は従来の参考例よりも点錆有りが発生するのが遅く、耐蝕性に優れていることが判明した。これは、リボン薄帯の厚みが厚いので、粉体が剛体となり、ボンド磁石の成形時に割れて新たな面が露出して酸化される割合が少ないこと、および酸化し易いR添加量が少ないことにより、耐蝕性が優れたものである。

36

【0192】以上の図35から図47によって、R-Fe(Co)-B系にCとCuとT(Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W, Mn)を同時添加することにより、無添加、およびC、Cu、Tの単独添加に比較し、希士類元素Rの添加量の少なく(14at%以下)て高い保磁力iHc、残留磁束密度Brを得ることができ、低コスト化を図ることができる。また、2段熱処理により最大エネルギー積(BH)maxを向上させた実用上優れた永久磁石が得られる。また、低ロール周速度で高磁気特性の厚いリボン薄帯25~80  $\mu$ mを得ることができ、充填性を高めたボンド磁石を作製できると共に、高耐蝕性をボンド磁石に持たせることができる。

#### [0193]

20

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、R-Fe-B系急冷磁石において、C、C+T、Cu+T、C+Cu+Tを適量添加して希土類急冷磁石を作成し、RがNdzFe14B6化学量論組成(11.76%Nd)よりも少ない6~11at%の組成領域においても高磁気特性が得られ、化学量論組成(11.76%Nd)よりも多い12~14at%Ndの組成領域においても保磁力iHcを増大させ、更にアモルファス形成能が高く低速度の急冷条件でも安定した磁気特性が得られる厚みが25~80 $\mu$ mもある急冷リボン薄帯の希土類急冷磁石を製造できると共に、更に樹脂を混練して硬化し、高磁気特性(高保磁力iHc、高残留磁束密度Br、高最大エネルギー積(BH)max)かつ高耐蝕性のボンド磁石を製造することができる。これらをまとめると、

30 (1) 組成: C (炭素)

C (炭素) + T (遷移金属)

Cu (銅) + T (遷移金属)

C (炭素) + C u (鍋) + T (遷移金属)

の添加により、磁気特性が大幅に向上した。特に、Rの $6\sim11$ at%の範囲の添加は、保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max、残留磁束密度Brを大幅に向上させることができると共に、R添加量が少なくなり、安価となる。また、Rの $12\sim14$ at%の範囲においても保磁力iHcをより増大させる。

0 【0194】(2) 熱処理:2段熱処理(第1段目で RzFei4B結晶の核を形成、第2段目で核を成長させ て最適粒径に制御)により、1段熱処理よりも最大エネ ルギー積(BH)maxを向上させることができ、特に 最大エネルギー積(BH)maxを増大させることができる。

【0195】(3) 急冷:リボン薄帯を25~80 μ mと厚くし、高磁気特性の磁石粉の充填度を高めて更に 高磁気特性かつ高耐蝕性のボンド磁石を製造できる。

【図面の簡単な説明】

50 【図1】本発明の1実施例構成図である。

特開平7-122412

37

【図2】本発明の実験例(Nd)である。

【図3】本発明の実験例(B)である。

【図4】本発明の実験例(C)である。

【図5】本発明の実験例(Co)である。

【図6】本発明の実験例(熱処理)である。

【図7】本発明の実験例(組成)である。

【図8】本発明の実験例(リボン厚み)である。

【図9】本発明の実験例(ボンド磁石)である。

【図10】本発明の実験例(高温、高湿試験)である。

【図11】本発明の他の実施例構成図である。

【図12】本発明の他の実験例(Nd)である。

【図13】本発明の他の実験例(B)である。

【図14】本発明の他の実験例(C)である。

【図15】本発明の他の実験例(Hf)である。

【図16】本発明の他の実験例(T)である。

【図17】本発明の他の実験例(Co)である。

【図18】本発明の他の実験例(熱処理)である。

【図19】本発明の他の実験例(組成)である。

【図20】本発明の他の実験例(リボン厚み)である。

【図21】本発明の他の実験例(ボンド磁石)である。

【図22】本発明の他の実験例(高温、高湿試験)であ

【図23】本発明の他の実施例構成図である。

【図24】本発明の他の実験例(Nd)である。

【図25】本発明の他の実験例(B)である。

【図26】本発明の他の実験例(Cu)である。

【図27】本発明の他の実験例(Hf)である。

【図28】本発明の他の実験例(T)である。

【図29】本発明の他の実験例(Co)である。

【図30】本発明の他の実験例(熱処理)である。

【図31】本発明の他の実験例(組成)である。

【図32】本発明の他の実験例(リポン厚み)である。

38

【図33】本発明の他の実験例(ボンド磁石)である。

【図34】本発明の他の実験例(高温、高湿試験)であ -

【図35】本発明の他の実施例構成図である。

【図36】本発明の他の実験例(Nd)である。

【図37】本発明の他の実験例(B)である。

【図38】本発明の他の実験例(C)である。

10 【図39】本発明の他の実験例(Hf)である。

【図40】本発明の他の実験例(Cu)である。

【図41】本発明の他の実験例(T)である。

【図42】本発明の他の実験例(Co)である。

【図43】本発明の他の実験例(熱処理)である。

【図44】本発明の他の実験例(組成)である。

【図45】本発明の他の実験例(リボン厚み)である。

【図46】本発明の他の実験例(ボンド磁石)である。

【図47】本発明の他の実験例(高温、高湿試験)である。

20 【符号の説明】

1:溶解工程

2:急冷工程

3:熱処理(第1段)工程

4:熱処理(第2段)工程

5:粉砕工程

6:樹脂混合・混練工程

7:解砕工程

8:成形工程

9:樹脂硬化工程

[図3]

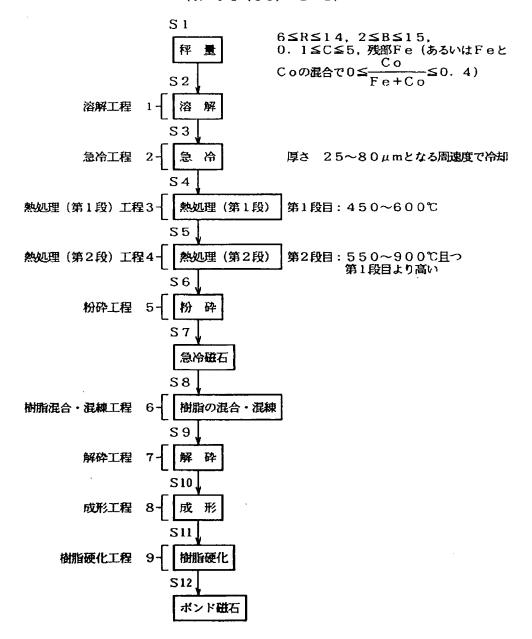
30

### 本発明の実験例(B)

	Bの含有量	有量 本 発 明 比較例 (Cなし)		列(Cなし)	
	(at%)	iHc (k0e)	(BH) max (MGDe)	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)
範囲外	1.0	1. 2	1.1	0.5	0.2
	2.0	7. 6	8.9	1.2	1.3
	4.0	8.0	10.0	4.0	6.1
	6.0	8.4	10.2	4.5	7.4
範囲内	8.0	8.8	10.0	4.8	7.4
	10.0	8. 2	8.8	4.6	7.0
	15.0	6.0	6.7	2.5	3.0
範囲外	16.0	3.0	2.0	1.5	1.5

【図1】

### 本発明の1実施例構成図 (R-Fe(Co)-B-C)



【図2】

本発明の実験例(Nd)

	N dの含有量	2	<b>発明</b>	比較的	列 (Cなし)
	(at%)	iHc (k0e)	(BH) max (MCOe)	iHc (kOe)	(BH) max (MGOe)
範囲外	5.0	1.5	1.3	1.0	0.6
	6.0	6.5	7.8	1.1	1.1
	7. 0	7.1	9.0	1.2	1.3
	8.0	7.6	9.4	1.6	2.3
275 BBI ch	9. 0	8.4	9.8	3.0	4.7
範囲内	10.0	8. 4	10.2	4.5	7.4
	11.0	9.0	10.0	5.7	9.0
	12.0	11.0	10.0	7.1	10.0
	14.0	17.0	10.5	14.4	10.5
範囲外	15.0	18.5	8.5	18.5	9.0

【図4】

本発明の実験例(C)

	Cの含有量	£5	技特性
	(at%)	iHc(k0e)	(BH) max (MGOe)
範囲外	0.05	4.5	7.6
	0.1	7.3	9.4
	0.5	8.0	10.0
範囲内	1.0	8. 2	10.2
#U (25) P'S	2.0	8.4	10.2
	3.0	8.7	9.5
	5.0	7.0	8.0
範囲外	6.0	4.2	5.9

【図5】

# 本発明の実験例 (Co)

	Coの含有量	6	放気特性
	w	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)
	0.0	8.4	10.2
	0.05	8.7	10.5
dents took relea	0.1	8.7	10.5
範囲内	0.2	8.9	10.4
	0.3	8.0	9.8
	0.4	7.4	9. 2
範囲外	0.5	5.0	6.5

[図6]

本発明の実験例 (熱処理)

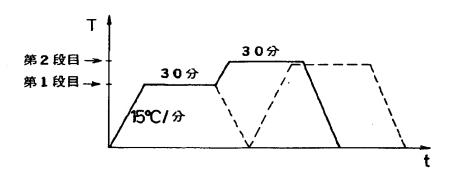
. 1	本 光明 の 美駅 内 ( 熱処理)				
a)		熱処理	磁気特性		
		第1段目	第2段目	(BH) max (MGOe)	
		450.0	550.0	11.2	
		450.0	700.0	11.6	
	-1- 70 HD	500.0	700.0	12.0	
	本発明	550.0	800.0	11.6	
		450.0	900.0	11.0	
		600.0	700.0	12.0	
		350.0	700.0	10.2	
		650.0	700.0	10.0	
		400.0	500.0	8.0	
	比較例1	550.0	1000.0	3.0	
		無し	550.0	10.0	
		無し	700.0	10.2	
		無し	900.0	9.6	
	比較例2	500.0	700.0	7.2	
	(Cなし)	無し	700.0	7.4	

【図15】

# 本発明の他の実験例(Hf)

	H f の含有量	磁気特性
	(at%)	iHc(k0e)
範囲外	0	8.4
	0.1	9.0
範囲内	0.5	10.0
	1.0	10.5
	2.0	11.0
	3.0	10.5
	5.0	9.5
範囲外	6.0	4.8

## (b) 熱処理の加熱曲線例



【図7】 本発明の実験例(組成)

		£	<b>拉</b> 気特性	
	組成	ilic (k0e)	(BH) max (MGOe)	
	Pr10Fe82B6C2	9.5	11.4	<b>-</b>
:	Nd8Pr2Fe82B6C2	9.0	11.8	
	Nd8Ce2Fe82B6C2	7.1	9.4	
	Nd7Pr2Y1Fe82B6C2	8.0	10.0	╼┐│
本発明	Nd6Dy2Fe82B8C2	9.5	8.6	
	Nd8Gd2Fe82B6C2	7.8	9.0	
	Nd7Tb2Fe82B7C2	9.8	8.6	
	Nd10Pr1Fe81B6C2	10.0	12.0	
	Nd8Pr2Fe77Co5B6C2	9.3	12. 2	
	Nd9Dy1Y1Fe71Co10B7C1	10.0	8.4	
	Nd7Pr2Y1Fe82B8	3.0	5.0	┝╾╝╎┆╽
比較例	Pr10Fe84B6	5.0	7.1	
(Cなし)	Nd6Dy2Fe84B8	2.4	2.3	
	Nd9Dy1Y1Fe72Co10B7	5.0	4.2	

【図10】 本発明の実験例(高温、高湿試験)

	組成	リポン厚み	80℃ 95	%の髙温、	高湿下
		(µm)	120hrs	240hrs	480hrs
本発明	Nd10Fe82B6C2	50	銷無	銷無	錆無
本光明		25	銷無	銷無	点鎗有
参考例	Nd13.5Fe80.5B6	25	点銷有	銷多	銷多

【図8】

## 本発明の実験例(リポン厚み)

周速度	本	発 明	リボン	比象	好別 1	参考例
(m/s)	2段熱処理		リホン	((	こなし)	(Cなし)
	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)	(μm)	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)	(BH) max (MGOe)
1	3.6	3.0	90	1.0	0.6	0.7
2	7.4	10.8	80	1.2	1.0	1. L
5	7.7	11.0	70	1.6	1.1	1.6
10	8.0	12.0	50	2.2	2.2	3.0
15	8. 2	11.9	40	3.3	5.0	6.1
20	8.4	12.0	30	3.8	6.0	8.2
25	8.6	12.0	25	4.5	7.4	12.0
30	8. 3	11.7	20	4.2	6.8	11.0
50	7.9	10.3	10	4.0	6.2	10.0

【図9】

### 本発明の実験例 (ポンド磁石)

周速度	リボン	充填度	本発明	比較例1	参考例
1,,,	が厚み	(04)	2段熱処理		
(m/s)	(μm)	(%)	(BH) max (MGOe)	(BH) max (MGOe)	(BH) max (MGOe)
1	90	89.0	2.1	0.4	0.5
2	80	88.9	7.7	0.7	0.8
5	70	88.8	7.7	0.8	1.2
10	50	88.9	8.4	1.5	2.0
15	40	87.4	8.2	3. 4	4.3
20	30	85.2	7.8	3.9	6.2
25	25	83.7	7.5	4.6	7.4
30	20	83.0	7.3	4. 2	7.0
50	10	80.7	6.3	3.8	6.0

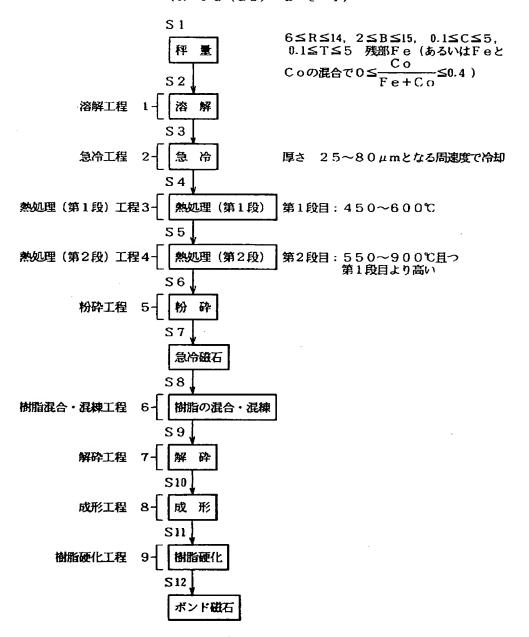
【図16】

## 本発明の他の実験例(T)

Т	磁気特性		
2 at%	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)	
Ti	10.4	10.2	
Zr	12.0	9.9	
· v	10.4	10.3	
Nb	11.5	10.0	
Ta	11.2	10.2	
Cr	10.2	10.2	
Mo	10.2	10.0	
₩	10.6	10.2	
Min	10.0	10.2	

【図11】

### 本発明の他の実施例構成図 (R-Fe(Co)-B-C-T)



【図12】 本発明の他の実験例 (Nd)

	Ndの含有量	本 発 明		比較例	(C+Hfなし)	
	(at%)	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)	
範囲外	5.0	2.0	1.3	1.0	0.6	
	6.0	7.5	7.8	1.1	1.1	
	7.0	9. 2	9.2	1.2	1.3	
	8.0	9.9	9.4	1.6	2.3	
範囲内	9.0	10.9	10.1	3.0	4.7	
BEC 255 PY	10.0	11.0	10.5	4.5	7.4	2
	11.0	12.0	10.1	5.7	9.0	
	12.0	14.3	10.2	7.1	10.0	
	14.0	18.5	10.5	14.4	10.5	
範囲外	15.0	18.5	8.5	18.5	9.0	

【図13】 本発明の他の実験例(B)

	Bの含有量	Bの含有量 本発		比較例	(C+Hfなし)
	(at%)	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)
範囲外	1.0	2. 2	2. 0	0.5	0.2
	2.0	9.8	8.9	1.2	1.3
	4.0	10.4	10. 2	4.0	6.1
2005 (BHZ 1981)	6.0	11.0	10.5	4.5	7.4
範囲内	8.0	11.4	10.0	4.8	7.4
	10.0	10.7	8.9	4.6	7.0
	15.0	7.8	6.7	2.5	3.0
範囲外	16.0	4. 0	2.0	1.5	1.5

【図14】 本発明の他の実験例(C)

	Cの含有量	£.	投気特性	
	(at%)	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)	
範囲外	0	6.9	7.6	<b>—</b> ①
	0.1	9.5	10.2	)
	0.5	10.6	10.2	
20% BM cb	1.0	10.9	10.5	①′
範囲内	2.0	11.0	10.5	. (W
<del>,</del>	3.0	11.1	9.8	
	5.0	9.1	8.3	<b>)</b>
範囲外	6.0	4. 5	5.0	

【図17】 本発明の他の実験例 (Co)

Coの含有量 磁気特性 (BH) max (MGOe) iHc (k0e) 0.010.5 11.0 11.3 0.0510.8 0.1 11.4 10.8 範囲内 0.2 11.7 10.7 0.3 10.4 10.0 0.4 9.6 9.3 範囲外 6.2 0.5 6.5

【図27】

### 本発明の他の実験例(Hf)

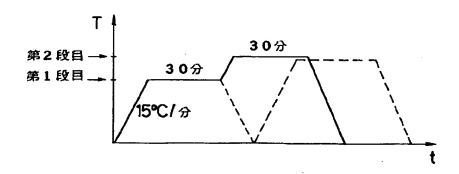
	H f の含有量	磁気特性	
	(at%)	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)
範囲外	0	4.0	6.3
	0.1	6.9	10. 2
	0.5	7. 0	10.8
範囲内	1.0	7.2	10.9
#6 56 64	2.0	7.6	11.0
	3.0	7.8	11.0
	5.0	7.6	10.0
範囲外	6.0	4.5	3.3

【図18】

本発明の他の実験例(熱処理)

(a)	本発明の他の実験例(熟処理)						
(4)	}	熱処理温度		磁気特性			
		1 段目	2段目	(BH) max (MGOe)			
		450.0	550.0	11.6			
		450.0	700.0	12.0			
	-1- 3% BU	500.0	700.0	12.2			
	本発明	550.0	800.0	12.0			
		450.0	900.0	11.0			
		600.0	700.0	12.0			
		350.0	700.0	10.3			
		650.0	700.0	10.2			
		400.0	500.0	8.1			
	比較例1	550.0	1000.0	3.5			
		無し	550.0	9.8	1		
		無し	700.0	10.5	3		
•		無し	900.0	9.6	J		
	(Latate) o	500.0	70 <b>0.0</b>	7.2			
	比較例2 (C+Hfなし)	無し	700.0	7.4			

# (b) 熱処理の加熱曲線例



【図19】 本発明の他の実験例(組成)

_		6		
	組成	illc (k0e)	(BH) max (MGOe)	
	Pr10Fe80B6C2Hf2	12.3	11.6	
	Nd8Pr2Fe80B6C2Hf2	11.7	12.0	
	Nd8Ce2Fe80B6C2Hf2	9.3	10.8	
	Nd7Pr2Y1Fe80B6C2Hf1Ti1	10.2	11.0	
本発明	Nd6Dy2Fe80B8C2Nb2	12.1	8.9	
	Nd8Gd2Fe80B6C2Zr1Cr1	9.9	9.3	
	Nd7Tb2Fe80B7C2Mo1Ta1	12.8	9.0	
	Nd10Pr1Fe79B6C2V1W1	12.5	12.2	
	Nd8Pr2Fe75Co5B6C2Ta2	12.0	12.4	
	Nd9Dy1Y1Fe69Co10B7C1Mn2	12.6	8.8	
	Nd7Pr2Y1Fe82B8	3.0	5.0	
	Pr10Fe84B6	5.0	7.1	
比較例	Nd6Dy2Fe84B8	2.4	2.3	-
	Nd9Dy1Y1Fe72Co10B7	5.0	4.2	-
	Pr10Fe82B6Hf2	7.5	7.0	-

【図22】 本発明の他の実験例(高温、高湿試験)

	組成	リボン厚み	80°C 95	80℃ 95%の高温、高湿	
		(μm)	120hrs	240hrs	480hrs
本発明	Nd10Fe80B6C2Hf2	50	銷無	錆無	銷無
		25	銷無	鎮無	点鎗有
参考例	Nd13.5Fe80.5B6	25	点銷有	銷多	銷多

【図20】

本発明の他の実験例(リポン厚み)

周速度		本発明		比重	交例 1	参考例
(m/s)	2段	熱処理	リボン 厚み			·
	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)	(μm)	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)	(BH) max (MGOe)
1	4. 5	3. 5	90	1.0	0.6	0.7
2	9. 0	10.8	80	1.2	1.0	1.1
5	9.9	11.2	70	1.6	1.1	1.6
10	10.5	12.0	. 50	2.2	2.2	3.0
15	10.7	12.2	40	3.3	5.0	6.1
20	11.0	12. 3	30	3.8	6.0	8.2
25	11.0	12.2	25	4.5	7.4	12.0
30	10.8	11.9	20	4.2	6.8	11.0
50	10.3	11.2	10	4.0	6.2	10.0

【図21】

## 本発明の他の実験例(ボンド磁石)

周速度	ばり厚み	充填度	本発明	比較例1	参考例
(m/s)	(µm)	(%)	2段熱処理		
(III/S)	(µm)	(20)	(BH) max (MGOe)	(BH) max (MGOe)	(BH) max (MGOe)
1	90	89.0	2.4	0.4	0.5
2	80	88.9	7.8	0.7	0.8
5	70	88.8	7.9	0.8	1.2
10	50	88.9	8.4	1.5	2.0
15	40	87.4	8.3	3.4	4.3
20	30	85.2	7.9	3.9	6.2
25	25	83.7	7.6	4.6	7.4
30	20	83.0	7.3	4. 2	7.0
50	10	80.7	6.8	3.8	6.0

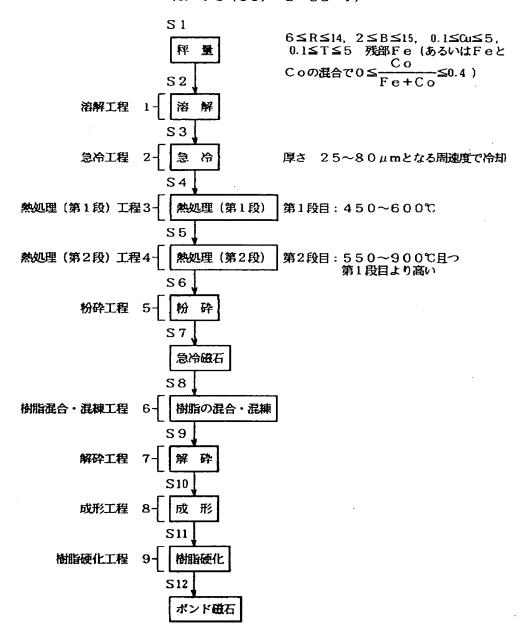
【図28】

## 本発明の他の実験例(T)

Т	磁気特性		
	ilic (k0e)	(BH) max (MGOe)	
Ti	7.2	10.9	
Zr	8.3	11.0	
V	7.2	10.8	
Νъ	7.9	11.1	
Ta	7.7	11.0	
Cr	7.1	10.7	
Mo	7.1	10.9	
W	7.3	10.7	
Mn	7.0	10.7	

【図23】

### 本発明の他の実施例構成図 (R-Fe(Co)-B-Cu-T)



【図24】 本発明の他の実験例 (Nd)

	Ndの含有量	本発明		比較例	(Cu+Tなし)	
	(at%)	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)	
範囲外	5.0	1.3	1.3	1.0	0.6	
	6.0	5.9	8. 2	1.1	1.1	
	7.0	6.3	9.6	1.2	1.3	
	8.0	6.9	9.9	1.6	2.3	
節囲内	9.0	7.6	11.0	3.0	4.7	i
MU 201 PY	10.0	7.6	11.0	4.5	7.4	<b>—</b> ②
	11.0	8. 1	10.8	5.7	9.0	
<u> </u>	12.0	9.9	10.7	7.1	10.0	
	14.0	16.0	10. 7	14.4	10.5	
範囲外	15.0	17.0	8. 5	18.5	9.0	

【図25】 本発明の他の実験例(B)

	Bの含有量	2	本発明		(Cu+Tなし)
	(at%)	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)
範囲外	1.0	0.6	1.1	0.5	0.2
	2.0	6.8	8.9	1.2	1.3
	4.0	7.0	10.6	4.0	6.1
ans one etc	6.0	7.6	11.0	4.5	7.4
範囲内	8.0	7.9	10.8	4.8	7.4
	10.0	7. 4	9. 5	4.6	7.0
	15.0	6. 0	7.2	2.5	3.0
範囲外	16.0	2.4	2.8	1.5	1.5

[図26] 本発明の他の実験例 (Cu)

	Cuの含有量	磁気特性		
	(at%)	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)	
範囲外	0	6.9	7.6	<b>←</b> ①
範 囲 内	0.1	7.2	10. 2	ì
	0.5	7.4	10.6	
	1.0	7.6	11.0	) (1)
	2.0	7.6	11.0	l l w
	3.0	7.4	10.6	
	5.0	7.0	9. 2	J
範囲外	6.0	3. 0	3.8	

【図29】 本発明の他の実験例 (Co)

Coの含有量 磁気特性 (BH) max (MGDe) iHc (k0e) w 0.07.6 11.0 0.05 7.6 11.1 0.1 7.9 11.5 範囲内 0.2 7.9 11.3 0.3 7.6 10.5 7.2 9.9 0.4 7.2 範囲外 0.5 5. L

本発明の他の実験例(T)

【図41】

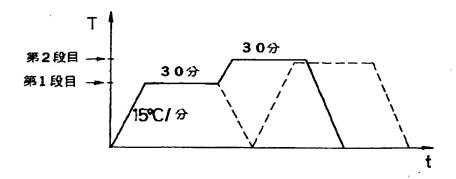
Т	磁気特性				
	iHc(k0e)	Br (kG)	(BH) max (MGOe)		
Ti	9.6	8.7	12.8		
Zr	11.0	8.5	13.0		
V	9.6	8.6	13.0		
Nb	10.6	8. 5	13.1		
Ta	10.5	8.6	13. 2		
Cr	9.3	8.7	12.6		
Мо	9.5	8.6	12.8		
W	9.8	8.6	12.8		
Min	9.2	8.8	12.4		

【図30】

本発明の他の実験例(熱処理)

(a)	本						
(4)		熱処理	里温度	磁気特性			
		1 段目	2段目	(BH) max (MGOe)			
		450.0	550.0	11.8			
		450.0	700. 0	12.4	<u> </u>		
	本発明	500.0	700.0	12.7			
	4 光明	550.0	800.0	12.4			
	-	450.0	900.0	11.3			
		600.0	700.0	12.4			
		350.0	700.0	11.0			
		650.0	700. 0	10.8			
		400.0	500.0	8. 1			
	比較例 1	550.0	1000.0	3.0	i		
		無し	550. 0	10.6	)		
		無し	700.0	11.0	3		
		無し	900.0	10.1	)		
	LL-++/DLO	500.0	700.0	7.2			
	比較例2 (Cu+Tなし)	無し	700.0	7.4			

### (b) 熱処理の加熱曲線例



【図31】 本発明の他の実験例(組成)

		磁気特性		
	組成	illc (k0e)	(BH) max (MGOe)	
	Pr10Fe81B6Cu1Hf2	8.5	12.3	<b>-</b>
	Nd8Pr2Fe81B6Cu1Hf2	8.1	12.4	
	Nd8Ce2Fe81B6Cu1Hf2	6.4	10.7	
	Nd7Pr2Y1Fe81B6CulHf1Til	7.1	11.8	
本発明	Nd6Dy2Fe81B8Cu1Nb2	8.1	9.8	<b></b>
	Nd8Gd2Fe81B6Cu1Zr1Cr1	6.8	9.8	
	Nd7Tb2Fe81B7Cu1Mb1Tal	8.9	10.1	
	Nd10Pr1Fe80B6Cu1V1W1	8.5	12. 4	
	Nd8Pr2Fe76Co5B6Cu1Ta2	8.1	12.8	
	Nd9Dy1Y1Fe69Co10B7Cu1Mn2	8.8	9.7	-
	Nd7Pr2Y1Fe82B8	3.0	5.0	╼╜║
	Pr10Fe83B6Cu1	4.3	6.1	<
比較例 (Cu+Tなし)	Nd6Dy2Fe84B8	2.4	2.3	╼╌┤┘
	Nd9Dy1Y1Fe72Co10B7	5.0	4.2	-
	Pr10Fe82B6Hf2	7.5	7.0	

【図34】 本発明の他の実験例(高温, 高湿試験)

	組 成	リボン厚み	80℃ 95	%の高温,	高湿下
		(µm)	120hrs	240hrs	480hrs
本発明	Nd10Fe81B6Cu1Ff2	50	銷無	錆無	鏡無
本光明		25	鎖無	銷無	点銷有
参考例	Nd13. 5Fe80. 5B6	25	点鎗有	銷多	銷多

【図32】

本発明の他の実験例 (リポン厚み)

周速度	本発明 2段熱処理		リボン	比東	例 1	参考例
(m/s)	ilic (k0e)	(BH) max (MGOe)	厚み (μm)	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)	(BH) max (MGOe)
1	1.8	3.0	90	1.0	0.6	0.7
2	7.0	11.3	80	1.2	1.0	1.1
5	7. 1	11.4	70	1.6	1.1	1.6
10	7.4	12. 4	50	2.2	2.2	3.0
15	7.6	12.7	40	3.3	5.0	6. 1
20	7.8	12.7	30	3.8	6.0	8.2
25	7.8	12.7	25	4.5	7.4	12.0
30	7.6	12. 4	20	4.2	6.8	11.0
50	7.5	11.9	10	4.0	6.2	10.0

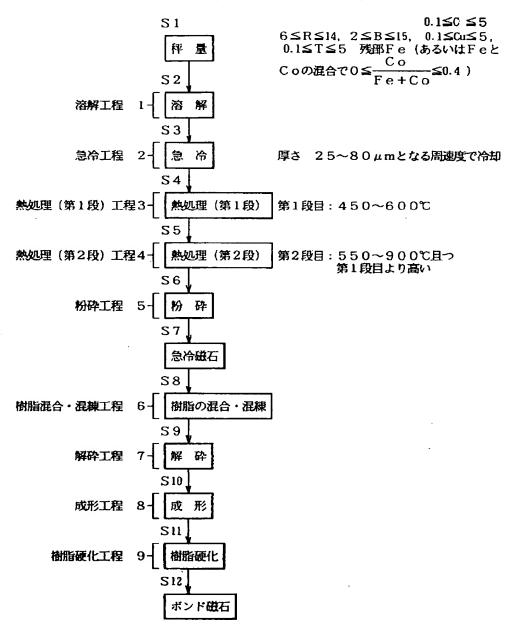
【図33】

### 本発明の他の実験例(ボンド磁石)

周速度	ば/ 厚み	充填度	本発明	比較例1	参考例
(-, (-)	(µm)	(%)	2段熱処理		
(m/s)	(µm)	(20)	(BH) max (MGOe)	(BH) max (MGOe)	(BH) max (MGOe)
• 1	90	89.0	2.0	0.4	0.5
2	80	88.9	8.0	0.7	0.8
5	70	88.8	8.0	0.8	1.2
10	50	88.9	8.7	1.5	2.0
15	40	87.4	8.6	3.4	4.3
20	30	85.2	8.2	3.9	6.2
25	25	83.7	7.9	4.6	7.4
30	20	83.0	7.6	4. 2	7.0
50	10	80.7	7.1	3.8	6.0

【図35】

#### 本発明の他の実施例構成図 (R-Fe(Co)-B-C-Cu-T)



【図36】

# 本発明の他の実験例 (Nd)

	Ndの含有量	Ndの含有量 本 発 明			比較	引(C+Cu+T/	(L)	
	(at%)	iHc (kOe)	Br (kG)	(BH) max (MGOe)	iHc(k0e)	Br (kG)	(BH) m (MGOe	
範囲外	5.0	1.8	6.0	2.4	1.0	3.0	(	0.6
	6.0	7.0	8.3	9.1	1.1	4.9		1.1
	7.0	7.8	8.6	10.6	1.2	5.1		1.3
	8.0	8.7	8.8	11.5	1.6	6.0		2.3
範囲内	9.0	9.8	8.7	12.9	3.0	7.3	4	4.7
	10.0	10.2	8.6	13.0	4.5	8. 2		7.4
	11.0	11.0	8.4	12. D	5.7	8.1		9.0
	12.0	12.3	8.2	12.0	7.1	7.8	10	0.0
	14.0	18.0	8.0	11.7	14.4	7.6	10	0.5
範囲外	15.0	18.5	7. 0	8.7	18.5	7.1	!	9. 0
					<u> </u>		2	

【図37】

## 本発明の他の実験例(B)

	Bの含有量		本発明		比較例	(C+Cu+T	なし)
	(at%)	iHc (k0e)	Br (kG)	(BH) max (MGOe)	iHc (k0e)	Br (kG)	(BH) max (MGOe)
和 利 用 外	1.0	1.2	6.0	1.1	0.6	2.0	0.2
	2.0	8.8	8.3	9.6	1.2	5.0	1.3
	4.0	9.1	8.7	13.0	4.0	7.8	6.3
範囲内	6.0	10. 2	8.6	13. 0	4. 5	8.2	7.4
#UZZIZIPY	8.0	10.5	8.4	12. 2	4.8	8.0	7.4
	10.0	9.6	8. 1	11.3	4.6	7.2	7.0
	15.0	7. 0	7.0	8. 4	2.5	5.8	3.0
範囲外	16.0	3.0	6.4	3. 3	1.5	5.0	1.5

[図38]

# 本発明の他の実験例(C)

	Cの含有量		磁気特性		
	(at%)	iHc(k0e)	Br (kG)	(BH) max (MGOe)	
範囲外	0	7.6	8.7	11.0	
	0.1	8.8	8.7	11.8	
	0.5	9. 5	8.7	12.7	
範囲内	1.0	9.9	8.6	13.0	
配田 四 71	2. 0	10.2	8.6	13.0	
	3.0	10.5	8.5	12. 4	
	5.0	8.7	8.3	11.2	
範囲外	6.0	4.6	6.5	4.3	

【図39】

# 本発明の他の実験例(Hf)

	H f の含有量		磁気特	性
	(at%)	iHc (k0e)	Br (kG)	(BH) max (MGOe)
範囲外	0	4.5	7.9	6.0
	0.1	8.3	8.4	10.6
	0.5	9.3	8.6	12.0
範囲内	1.0	9.8	8.7	12. 8
THE PER PY	2.0	10. 2	8.6	13.0
	3.0	9.7	8.4	12. 2
	5.0	8.8	8.0	10.6
範囲外	6.0	4.8	6.0	4.0

【図40】 本発明の他の実験例 (Cu)

	Cuの含有量	磁気特性				
	(at%)	iHc (k0e)	Br (kG)	(BH) max (MCOe)		
範囲外	0	11.0	8.2	10.5		
	0.1	10.8	8.5	12.0		
	0.5	10.2	8.7	12.8		
and the	1.0	10.2	8.6	13.0		
範囲内	2.0	9.7	8.6	13.0		
,	3.0	9.0	8.5	12.2		
	5.0	8. 1	8.3	11.2		
範囲外	6.0	3.5	7.2	4.0		

【図42】 本発明の他の実験例 (Co)

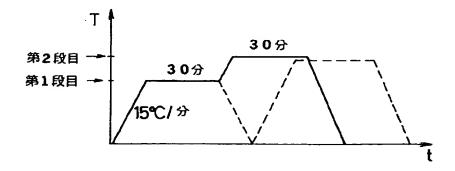
	Coの含有量	磁気特性				
	w	iHc (k0e)	Br (kG)	(BH) max (MGOe)		
	0.0	10.2	8.6	13.0		
	0.05	10.5	8.6	13.0		
範囲内	0.1	10.5	8.6	13. 2		
#2 25 P1	0.2	10.8	8.7	13.0		
	0.3	10. 2	8.4	12.0		
	0.4	9.5	8.2	11.6		
範囲外	0.5	6. 1	7.2	7.4		

【図43】

本発明の他の実験例 (熱処理)

( - )	本 元 明 の 他 の 美 験 的 ( 熱 処 理 /								
(a)		熱処理	理温度	磁気特性					
		1 段目	2段目	(BH) max (MCOe)					
		450. 0	550. 0	13.2					
		450.8	700. 0	14.6					
	_L ₹% MD	500.0	700.0	14.9	<u>.</u>				
	本発明	550. 0	800.0	14.6					
		450.0	900.0	13.9					
		600. 0	700.0	14.5					
		350. 0	700. 0	12.9					
		650. 0	700.0	12.6					
		400. 0	500.0	9.2					
	比較例1	550. 0	1000.0	3.0					
		無し	550. 0	12.0	ן				
		無し	700.0	13.0	3				
		無し	900. 0	12.2	J				
	比較例2	500. 0	700.0	7.2					
	(C+Cu+lif なし)	無し	700.0	7.4					

### (b) 熱処理の加熱曲線例



【図44】 本発明の他の実験例(組成)

		磁気特性			
	組成	illc (kOe)	Br (kG)	(BH) max (MGOe)	
本発明	Pr10Fe79B6C2Cu1Hf2	11.7	8.4	13.6	-
	Nd8Pr2Fe79B6C2Cu1Hf2	10.9	8.5	14.2	
	Nd8Ce2Fe79B6C2Cu1Hf2	8.6	8.3	13.2	
	Nd7Pr2Y1Fe79B6C2Cu1Hf1Ti1	9.5	8.3	13.4	-
	Nd6Dy2Fe79B8C2Cu1Nb2	10.8	7.5	11.2	~
	Nd8Gd2Fe79B6C2Cu1Zr1Cr1	9.1	7.7	11.7	
	Nd7Tb2Fe79B7C2Cu1Mo1Ta1	11.0	7.5	11.4	
	Nd10Pr1Fe78B6C2Cu1V1W1	12.0	8.4	13.6	
	Nd8Pr2Fe74Co5B6C2Cu1Ta2	11.0	8.6	14.7	
	Nd9Dy1Y1Fe67Co10B7C2Cu1Mn2	12.2	7.2	10.5	-
比較例 (C+Cu+Tなし)	Nd7Pr2Y1Fe82B8	3.0	7.0	5.0	-
	Pr10Fe83B6Cul	4.3	8.0	6.1	-
	Nd6Dy2Fe84B8	2.4	5.1	2.3	◄
	Nd9Dy1Y1Fe72Co10B7	5.0	6.9	4.2	-
	Pr10Fe82B6Hf2	7.5	7.6	7.0	-

【図47】 本発明の他の実験例(高温、高湿試験)

	組成	リポン厚み	80℃ 95%の高温, 高湿下		
		(μm)	120hrs	240hrs	480brs
本発明	Nd10Fe79B6C2Cu1Hf2	50	銷無	錆無	銷無
		25	鎖無	鎖無	点銷有
参考例	Nd13.5Fe80.5B6	25	点銷有	銷多	銷多

【図45】 本発明の他の実験例(リポン厚み)

周速度	本	発明	リボン	比較例 1		参考例 (C+Cu+lif	
(m/s)	2 段熱処理		リホン	(C+Cu+Hfなし)		なし)	
	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)	(μm)	iHc (k0e)	(BH) max (MGOe)	(BH) max (MGOe)	
1	3. 0	3. 0	90	1.0	0.6	0.7	
2	8.0	13.5	80	1.2	1.0	1.1	
5	9. 2	14.0	70	1.6	1.1	1.6	
10	10.0	14.6	50	2.2	2.2	3.0	
15	10.6	15.0	40	3.3	5.0	6.1	
20	10.8	14.8	30	3.8	6.0	8.2	
25	10.8	14.9	25	4.5	7.4	12.0	
30	10. 2	14.2	20	4.2	6.8	11.0	
50	9.6	13.5	10	4.0	6.2	10.0	

【図46】 本発明の他の実験例(ボンド磁石)

周速度	りば〉厚み	充填度	本発明	比較例1	参考例
(m/s) (μm)		(%)	2段熱処理		
			(BH) max (MGOe)	(BH) max (MGOe)	(BH) max (MGOe)
1	90	89. 0	1.9	0.4	0.5
2	80	88.9	9.5	0.7	0.8
5	70	88.8	9.9	0.8	1.2
10	50	88.9	10.3	1.5	2.0
15	40	87.4	10.1	3.4	4.3
20	- 30	85. 2	9.6	3.9	6.2
25	25	83.7	9.3	4.6	7.4
30	20	83.0	8.7	4.2	7.0
50	10	80.7	8.1	3.8	6.0

フロントページの続き

技術表示箇所

C 2 2 C 38/10 H 0 1 F 1/08 THIS PAGE BLANK WOOM